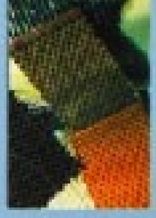
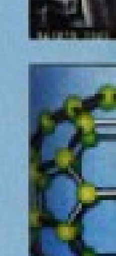
中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会

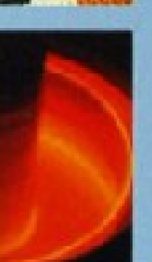
中国材料工程大典编委会





第7卷 高分子材料工程（下）





杨鸣波 唐志玉 主编

化学工业出版社

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会

第7卷 高分子材料工程(下)

杨鸣波 唐志玉 主编


化学工业出版社

·北 京·

（京）新登字 039 号

内容简介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国 39 位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域，将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第 7 卷，高分子材料工程（下）。主要内容包括橡胶工程、高分子胶黏剂、功能高分子、皮革材料等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理高分子材料工程的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典．第 7 卷，高分子材料工程．下/杨鸣波，唐志玉主编．—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7309-7

Ⅰ．中…　Ⅱ．①杨…②唐…　Ⅲ．①材料科学　②高分子材料　Ⅳ．①TB3　②TB324

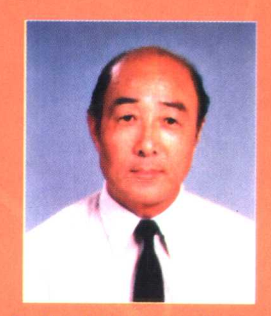
中国版本图书馆 CIP 数据核字（2005）第 094445 号

中国材料工程大典
第 7 卷
高分子材料工程（下）
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
杨鸣波　唐志玉　主编
责任编辑：周国庆　陈志良　李骏带
责任校对：蒋　宇
封面设计：雷嘉琦
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码：100029）
购书咨询：(010) 64982530
(010) 64918013
购书传真：(010) 64982630
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本 880mm×1230mm 1/16　印张 56¼　字数 2648 千字
2006 年 3 月第 1 版　2006 年 3 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-7309-7
定价：150.00 元

中国材料工程大典编委会



主任：路甬祥



常务副主任：李成功



总策划：宋天虎





总策划：黄远东



总编辑：李骏带



中国材料工程大典编委会

杨　合（西北工业大学教授）
杨　武（上海材料研究所教授）
杨乃宾（北京航空航天大学教授）
杨才福（钢铁研究总院教授）
杨鸣波（四川大学教授）
杨忠民（钢铁研究总院教授）
杨晓华（福州大学教授）
杨海波（北京科技大学教授）
杨焕文（中国有色金属学会副秘书长、教授）
杨德仁（浙江大学教授）
李　强（福州大学教授）
李　晋（上海材料研究所教授）
李　楠（武汉科技大学教授）
李长久（西安交通大学教授）
李龙土（清华大学教授、院士）
李成功（中国材料研究学会荣誉理事、教授）
李光福（上海材料研究所教授）
李志刚（华中科技大学教授）
李明哲（吉林大学教授）
李明辉（上海交通大学教授）
李学勇（科学技术部副部长）
李虹霞（洛阳耐火材料研究院教授）
李恒德（清华大学教授、院士）
李贺军（西北工业大学教授）
李海军（宁夏东方钽业股份有限公司高级工程师）
李骏带（中国材料工程大典编委会高级工程师）
李鹤林（石油天燃气公司管材研究所教授、院士）
严东生（中科院上海硅酸盐研究所教授、院士）
连克仁（苏州特种加工研究所教授）
肖亚庆（中国铝业公司总经理、教授）
吴　行（装甲兵工程学院教授）
吴　昆（哈尔滨工业大学教授）
吴　诚（上海材料研究所教授）
吴永声（四川大学教授）
吴伟仁（国防科工委科技与质量司司长、研究员）
吴性良（复旦大学教授）
吴科如（同济大学教授）
吴恩熙（中南大学教授）
吴谊群（中科院上海光学机械研究所研究员）
吴智华（四川大学教授）
吴德馨（中科院微电子所研究员、院士）
何光远（原机械工业部部长、教授）
何季麟（宁夏东方有色金属集团公司总裁、院士）
佟晓辉（中国热处理行业协会研究员）
邱　勇（清华大学教授）
邱冠周（中南大学副校长、教授）
邱德仁（复旦大学教授）
余金中（中科院半导体研究所研究员）
邹广田（吉林大学教授、院士）
汪明朴（中南大学教授）
沈　真（中航一集团623所研究员）
沈万慈（清华大学教授）
沈德忠（清华大学教授、院士）
宋天虎（中国机械工程学会秘书长、教授）
张　力（国防科工委经济与协调司副司长、研究员）
张　扬（四川大学教授）
张　华（贵州安大航空锻造公司副总经理）
张　杰（北京科技大学教授）
张　金（中国锻压协会秘书长、教授）
张　峥（北京航空航天大学教授）
张子龙（北京航空材料研究院高级工程师）
张用宾（中国建筑材料科学研究院教授）
张立同（西北工业大学教授、院士）
张永俐（昆明贵金属研究所教授）
张吉龙（中国铝业公司教授）
张旭初（中国材料工程大典编委会教授）
张佐光（北京航空航天大学教授）
张晋远（钢铁研究总院教授）
张康侯（昆明贵金属研究所教授）
张道中（中科院物理研究所教授）
张新民（中南大学教授）
陆燕荪（原机械工业部副部长）
陈　琦（沈阳铸造研究所教授）
陈文哲（福州大学教授）
陈世朴（上海交通大学教授）
陈立泉（中科院物理研究所教授、院士）
陈运远（上海材料研究所教授）
陈志良（化学工业出版社编审）
陈国钧（钢铁研究总院教授）
陈治明（西安理工大学校长、教授）
陈南宁（北京钢铁设计研究总院教授）
陈祝年（山东大学教授）
陈晓慈（中国第二重型机械集团公司副总工程师）
陈涌海（中科院半导体研究所研究员）
陈祥宝（北京航空材料研究院研究员）
陈超志（中国机械工程学会高级工程师）
林慧国（钢铁研究总院教授）
欧阳世翕（中国建筑材料科学研究院教授）
卓尚军（中科院上海硅酸盐研究所研究员）
易建宏（中南大学教授）
罗祥林（四川大学教授）
罗豪甦（中科院上海硅酸盐研究所教授）
果世驹（北京科技大学教授）
周　廉（西北有色金属研究院教授、院士）
周伟斌（化学工业出版社副社长、编审）
周国庆（化学工业出版社副总编辑、编审）
郑有炓（南京大学教授、院士）
柳玉起（华中科技大学教授）

鸣　　谢

在编写过程中，得到以下部门和单位的支持和协作，使《中国材料工程大典》得以顺利编撰完成。在此，中国材料工程大典编委会代表全体作者表示衷心感谢！

支持部门：中华人民共和国科学技术部
国防科学技术工业委员会
国家自然科学基金委员会
中国科学技术协会
中国科学院
中国工程院

协 作 单 位

钢铁研究总院
北京有色金属研究总院
北京航空材料研究院
中国建筑材料科学研究院
中国科学院金属研究所
中国科学院上海硅酸盐研究所
上海宝钢集团公司
中国石油化工集团公司
中国铝业公司
清华大学
中南大学
太原钢铁集团公司
西北有色金属研究院
宁夏东方有色金属集团公司
华中科技大学
中国第二重型机械集团公司
北京科技大学
北京航空航天大学
中国航天集团第703研究所
中国特种设备检测研究中心
哈尔滨工业大学
贵州安大航空锻造公司
东北大学
西安重型机械研究所
中国科学院半导体研究所
四川大学
北京航空制造工程研究所
中国科学院物理研究所
西北工业大学
北京矿冶研究总院
沈阳铸造研究所
江苏法尔胜公司

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前　　言

《高分子材料工程》卷是《中国材料工程大典》卷目之一。

高分子材料是现代工业和高新技术的重要基石，已经成为国民经济基础产业以及国家安全不可或缺的重要保证。由于高分子材料具有许多优良性能，适合现代化生产，经济效益显著，且不受地域、气候的限制。因而高分子材料工业取得了突飞猛进的发展。如今高分子材料已经不再是传统材料的代用品，而是与金属、水泥、木材并列，在国民经济和国防建设中扮演着重要作用。

我国已是高分子材料的生产大国，年消费量超过3000万吨。但还不是强国，不仅产品竞争力有待提高，产量也不能满足国内需求。因而尽快从高分子材料的消费大国向生产强国转变，需要高分子科学界与工程界的通力合作，开展多方位的创新研究，从而提高高分子材料工业的竞争能力，实现高分子材料工程领域的持续发展，尽快缩短与先进国家的差距。这就是编写此书目的。

本书取材和编写以“系统、新颖、实用、便查”为特点，整体结构上既立足全局，又突出重点。以高分子材料品种为基础，以加工成形和改性为线索，以获得优质产品或某些特定性能为目标，给予了较为全面系统的总结。因此，本书较完整地反映了高分子材料工程领域的现状和所取得的成就，具有较好的科学性、先进性和实用性。

本书内容包括：概论、塑料工程、有机纤维、橡胶工程、高分子胶黏剂、功能高分子和皮革材料，共7篇90章约550万字。由全国相关专业的专家教授60余人参加编写，最后由杨鸣波和唐志玉统稿。参加编写的主要单位有：四川大学、天津科学技术大学、东华大学、大连轻工业学院、华北工学院和四川广汉星辉塑胶股份有限公司等，历时3年多完稿。

各篇主编如下：

第1篇	概论	杨鸣波　唐志玉
第2篇	塑料工程	吴智华
第3篇	有机纤维	叶光斗　徐建军
第4篇	橡胶工程	谢邦互
第5篇	高分子胶黏剂	朱如瑾
第6篇	功能高分子	罗祥林
第7篇	皮革材料	张　扬

本书主要供从事高分子材料工程的科学技术人员查阅使用，也可供科研人员、管理人员和高等院校师生参考。

借本书出版之机会，我们要衷心感谢中国机械工程学会、中国材料研究学会、中国材料工程大典编委会强力支持和鼓励，也要感谢有关单位和个人的支持和帮助，更要感谢各位作者的精心尽责和刻苦努力！

最后，由于编撰者水平所限，书中不当，甚至疏漏之处，诚请读者不吝指出，深表谢忱！

杨鸣波　唐志玉

2005年12月6日



篇　目

第1卷　材料工程基础

主编：师昌绪院士　钟群鹏院士　李成功教授

第1篇	材料科学与工程概论	主编：师昌绪院士　李成功教授　刘治国教授
第2篇	材料成形基础理论	主编：董湘怀教授
第3篇	材料成形数值模拟	主编：柳玉起教授
第4篇	材料成形优化设计方法	主编：赵国群教授
第5篇	材料失效分析	主编：钟群鹏院士　李鹤林院士　张　峥教授
第6篇	材料强度设计	主编：谢里阳教授　王永岩教授

第2、3卷　钢铁材料工程（上、下）

主编：干　勇院士　田志凌教授　董　瀚教授　冯　涤教授　王新林教授

第1篇	概论	主编：干　勇院士
第2篇	钢铁牌号表示方法	主编：林慧国教授
第3篇	铁	主编：祖荣祥教授
第4篇	铸铁与铸钢	主编：陈　琦教授　彭兆弟教授
第5篇	非合金钢	主编：杨忠民教授
第6篇	低合金钢	主编：董　瀚教授　雍岐龙教授　刘清友教授　杨才福教授
第7篇	超细晶钢	主编：刘正才教授
第8篇	镍基和铁镍基耐蚀合金	主编：康喜范教授
第9篇	电热合金	主编：唐昌世教授
第10篇	高温合金	主编：冯　涤教授
第11篇	金属功能材料	主编：王新林教授　陈国钧教授
第12篇	钢铁焊接材料	主编：田志凌教授
第13篇	合金钢	主编：董　瀚教授

第4、5卷　有色金属材料工程（上、下）

主编：黄伯云院士　李成功教授　石力开教授　邱冠周教授　左铁镛院士

第1篇	概论	主编：黄伯云院士　邱冠周教授
第2篇	铝及铝合金	主编：田荣璋教授　肖亚庆教授
第3篇	镁及镁合金	主编：黎文献教授
第4篇	铜及铜合金	主编：汪明朴教授　尹志民教授
第5篇	镍、钴及其合金	主编：唐仁政教授
第6篇	锌、铅、锡及其合金	主编：田荣璋教授
第7篇	钛及钛合金	主编：李成功教授　马济民教授　邓　炬教授
第8篇	钨、钼及其合金	主编：王德志教授　潘叶金教授
第9篇	硬质合金	主编：吴恩熙教授
第10篇	钽、铌及其合金材料	主编：何季麟院士
第11篇	铍、锆、铪及其合金材料	主编：刘建章教授　聂大钧教授
第12篇	贵金属及其合金材料	主编：孙加林教授　张康侯教授　宁远涛教授　张永俐教授
第13篇	有色金属层状复合材料	主编：张新明教授　谢建新教授
第14篇	有色金属新材料	主编：石力开教授　左铁镛院士

第6、7卷　高分子材料工程（上、下）

主编：杨鸣波教授　唐志玉教授

第1篇	概论	主编：杨鸣波教授　唐志玉教授
第2篇	塑料工程	主编：吴智华教授
第3篇	有机纤维	主编：叶光斗教授　徐建军教授
第4篇	橡胶工程	主编：谢邦互教授

第 5 篇　高分子胶黏剂　主编：朱如瑾教授
第 6 篇　功能高分子　主编：罗祥林教授
第 7 篇　皮革材料　主编：张　扬教授

第8、9卷　无机非金属材料工程（上、下）

主编：江东亮院士　李龙土院士　欧阳世翕教授　施剑林教授

第 1 篇　概论　主编：江东亮院士
第 2 篇　结构陶瓷　主编：江东亮院士　黄校先教授　潘振甦教授
第 3 篇　功能陶瓷　主编：李龙土院士　徐廷献教授
第 4 篇　传统陶瓷　主编：同继锋教授
第 5 篇　玻璃　主编：马眷荣教授
第 6 篇　晶体材料　主编：罗豪甦教授　仲维卓教授
第 7 篇　无机涂层材料　主编：丁传贤院士　赵金榜教授
第 8 篇　耐火材料　主编：李　楠教授　张用宾教授　李虹霞教授
第 9 篇　碳、石墨材料　主编：李龙土院士　沈万慈教授
第 10 篇　水泥与混凝土　主编：隋同波教授
第 11 篇　其他新型无机材料　主编：施剑林教授

第10卷　复合材料工程

主编：益小苏教授　杜善义院士　张立同院士

第 1 篇　复合材料导论　主编：益小苏教授
第 2 篇　复合材料用增强体材料　主编：冯春祥教授　楚增勇教授
第 3 篇　聚合物基体材料　主编：陈祥宝教授
第 4 篇　纺织复合材料　主编：丁　辛教授
第 5 篇　复合材料界面　主编：黄玉东教授
第 6 篇　工业聚合物基复合材料与玻璃钢　主编：刘其贤教授　刘占阳教授　高红梅教授
第 7 篇　先进树脂基复合材料　主编：杨乃滨教授
第 8 篇　热塑性聚合物基复合材料　主编：张　忠教授　傅绍云教授
第 9 篇　金属基复合材料　主编：耿　林教授　吴　昆教授
第 10 篇　陶瓷（玻璃）基复合材料　主编：张立同院士　黄　勇教授
第 11 篇　碳基复合材料　主编：张立同院士　李贺军教授
第 12 篇　水泥基复合材料　主编：吴科如教授
第 13 篇　复合材料力学问题与设计　主编：杜善义院士　梁　军教授
第 14 篇　复合材料结构设计与分析　主编：沈　真教授
第 15 篇　复合材料性能实验、表征与质量控制　主编：张佐光教授　张子龙教授
第 16 篇　功能复合材料与新型复合材料　主编：刘献明教授　傅绍云教授　张　忠教授

第11、12、13卷　信息功能材料工程（上、中、下）

主编：王占国院士　陈立泉院士　屠海令教授

第 1 篇　概论　主编：王占国院士
第 2 篇　半导体硅材料　主编：杨德仁教授
第 3 篇　集成电路制造技术　主编：吴德馨院士　刘　明研究员
第 4 篇　硅基异质结构材料和器件　主编：余金中研究员
第 5 篇　化合物半导体材料　主编：屠海令教授　赵有文研究员
第 6 篇　宽带隙半导体及其应用　主编：郑有炓院士
第 7 篇　半导体低维结构和量子器件　主编：陈涌海研究员　叶小玲教授　王占国院士
第 8 篇　存储材料　主编：顾冬红研究员　吴谊群研究员
第 9 篇　显示材料　主编：邱　勇教授　应根裕教授
第 10 篇　通信光纤材料及其工艺　主编：赵梓森院士
第 11 篇　全固态激光器及相关材料　主编：许祖彦院士　沈德忠院士
第 12 篇　稀土磁性材料与自旋电子材料　主编：刘治国教授
第 13 篇　超导材料　主编：陈立泉院士　蕲常青教授
第 14 篇　传感器材料　主编：陈治明教授　雷天民教授
第 15 篇　红外材料　主编：储君浩教授



第 16 篇	先进储能材料	主编：陈立泉院士
第 17 篇	一维纳米材料和纳米结构	主编：张立德教授　解思深院士
第 18 篇	发光材料	主编：石春山研究员
第 19 篇	微加工技术	主编：冯　稷教授
第 20 篇	光子晶体	主编：张道中教授

第 14 卷　粉末冶金材料工程

主编：韩凤麟教授　马福康教授　曹勇家教授

第 1 篇	概论	主编：韩凤麟教授
第 2 篇	金属粉末生产与特性	主编：韩凤麟教授　夏志华教授
第 3 篇	金属粉末性能测试与相应标准	主编：张晋远教授
第 4 篇	成形与固结	主编：果世驹教授
第 5 篇	后续加工与质量控制	主编：贾成厂教授
第 6 篇	粉末冶金材料	主编：曹勇家教授　马福康教授　易建宏教授
第 7 篇	粉末冶金材料应用与新发展	主编：王尔德教授　韩凤麟教授

第 15 卷　材料热处理工程

主编：樊东黎教授　潘健生院士　徐跃明研究员　佟晓辉研究员

第 1 篇	概论	主编：樊东黎教授
第 2 篇	材料热处理技术基础	主编：樊东黎教授
第 3 篇	材料热处理工艺	主编：徐跃明研究员
第 4 篇	热处理设备	主编：佟晓辉研究员
第 5 篇	材料热处理	主编：徐跃明研究员
第 6 篇	热处理 CAD/CAM/CAE	主编：潘健生院士
第 7 篇	热处理清洁生产和安全	主编：樊东黎教授
第 8 篇	热处理质量控制与无损检测	主编：佟晓辉研究员

第 16、17 卷　材料表面工程（上、下）

主编：徐滨士院士　刘世参教授

第 1 篇	概论	主编：徐滨士院士　刘世参教授
第 2 篇	材料服役中表面的失效行为及防治	主编：涂善东教授
第 3 篇	表面覆层形成与结合机理	主编：徐滨士院士　朱绍华教授
第 4 篇	涂装	主编：吴　行教授
第 5 篇	热喷涂	主编：徐滨士院士　李长久教授
第 6 篇	堆焊	主编：董祖珏教授
第 7 篇	电镀与电刷镀	主编：马世宁教授
第 8 篇	化学镀与转化膜技术	主编：姜晓霞研究员　董首山研究员
第 9 篇	化学热处理	主编：董汉山教授
第 10 篇	热浸镀	主编：刘邦津教授
第 11 篇	气相沉积技术及功能薄膜材料制备	主编：吕反修教授
第 12 篇	高能束表面处理技术	主编：左铁钏教授
第 13 篇	纳米表面工程	主编：徐滨士院士
第 14 篇	封存与包装	主编：梁志杰高工
第 15 篇	表面工程技术设计	主编：徐滨士院士　朱绍华教授
第 16 篇	表面工程质量控制与检测	主编：史耀武教授

第 18、19 卷　材料铸造成形工程（上、下）

主编：柳百成院士　黄天佑教授

第 1 篇	概论	主编：柳百成院士
第 2 篇	铸造合金及其熔炼	主编：邢建东教授
第 3 篇	铸造成形工艺技术基础	主编：郭景杰教授
第 4 篇	砂型铸造	主编：黄天佑教授
第 5 篇	特种铸造	主编：姜不居教授



篇	名称	主编
第 6 篇	铸造成形 CAD/CAE	主编：熊守美教授
第 7 篇	铸造生产质量检测及控制	主编：黄天佑教授

第 20、21 卷　材料塑性成形工程（上、下）

主编：胡正寰院士　夏巨谌教授

篇	名称	主编
第 1 篇	概论	主编：夏巨谌教授　张　金教授
第 2 篇	锻造成形	主编：夏巨谌教授　郭会光教授
第 3 篇	板料冲压成形	主编：杨　合教授　华　林教授　刘郁丽教授
第 4 篇	板型管轧制成形	主编：张　杰教授　杨海波教授　施东成教授　陈南宁教授
第 5 篇	零件轧制成形	主编：胡正寰院士　华　林教授
第 6 篇	特种锻造	主编：王高潮教授
第 7 篇	板管特种成形	主编：李明哲教授　蔡中义教授
第 8 篇	型材挤压成形	主编：夏巨谌教授　闫　洪教授
第 9 篇	塑性成形 CAD/CAM	主编：李志刚教授
第 10 篇	塑性成形质量控制与检测	主编：吕　炎教授

第 22、23 卷　材料焊接工程（上、下）

主编：史耀武教授

篇	名称	主编
第 1 篇	概论	主编：史耀武教授
第 2 篇	材料焊接加工技术基础	主编：史耀武教授
第 3 篇	焊接方法与设备	主编：史耀武教授　殷树言教授
第 4 篇	材料焊接	主编：史耀武教授　任家烈教授
第 5 篇	焊接生产过程自动化	主编：蒋力培教授
第 6 篇	焊接结构设计	主编：陈祝年教授
第 7 篇	焊接结构制造	主编：史耀武教授
第 8 篇	焊接生产质量管理与无损检测	主编：解应龙教授
第 9 篇	焊接结构服役与再制造	主编：史耀武教授

第 24、25 卷　材料特种加工成形工程（上、下）

主编：王至尧研究员

篇	名称	主编
第 1 篇	概论	主编：齐从谦教授
第 2 篇	材料电火花成形加工技术	主编：刘晋春教授　白基成教授　郭永丰教授
第 3 篇	材料数控电火花线切割技术	主编：李明辉教授
第 4 篇	材料电化学加工技术	主编：徐家文教授
第 5 篇	材料高能束流加工技术	主编：王亚军教授
第 6 篇	快速原型与快速制造	主编：颜永年教授
第 7 篇	电加工机床质量控制与检测	主编：连克仁教授

第 26 卷　材料表征与检测技术

主编：徐祖耀院士　黄本立院士　鄢国强教授

篇	名称	主编
第 1 篇	概论	主编：徐祖耀院士　黄本立院士　陈文哲教授　鄢国强教授　朱万森教授
第 2 篇	化学成分分析方法	主编：黄本立院士　吴　诚教授　方禹之教授　邱德仁教授　吴性良教授
第 3 篇	常用材料化学成分分析	主编：鄢国强教授　马冲先教授　卓尚军研究员
第 4 篇	材料物理性能测试	主编：陈文哲教授　李　强教授
第 5 篇	材料力学性能测试	主编：陈文哲教授　陈运远教授　杨晓华教授
第 6 篇	材料化学性能测试	主编：杨　武教授　李光福教授
第 7 篇	金相分析	主编：唐汝钧教授　李　晋教授
第 8 篇	无损检测	主编：王务同教授　杨晓华教授
第 9 篇	X 射线衍射分析	主编：漆　玄教授　蒋建中教授
第 10 篇	电子显微分析	主编：陈世朴教授　孙　坚教授
第 11 篇	核技术分析及其他检测与表征技术	主编：陈世朴教授　梁　齐教授



目　　录


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



蓝天CAD论坛
CNCAD.NET


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET





第4篇

橡 胶 工 程

主　编　谢邦互

编　写　谢邦互　龚　关　钟杰平　余和平
李思东　李忠明　许向彬　权　慧
尹　波　廖永霞　于润泽　杨　伟
单桂芳　张卫勤　杨　其

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第1章　天 然 橡 胶

1　生物合成、结构与组成

1.1　生物合成

天然橡胶是在天然橡胶树体内通过生物合成得到的。科研人员已经阐明了巴西橡胶、银菊胶等的生物合成机制，并能在试验室合成少量的天然橡胶。天然橡胶的生物合成以糖为原料，糖的代谢产物乙酸、乙醛、丙酮酸等在生物酶的作用下，生成甲羟戊酸，进一步转变为活性异戊二烯焦磷酸。

巴西橡胶树的干、根、叶、果中都有乳管，在树干皮层中最多，所以割胶就从树干上割。在距地面约 80 cm 的树干上用锋利的割胶刀按一定倾角割破皮层，将乳管切断，靠乳管的内膨压使胶乳从乳管中流出，排胶 1～2 h后，内膨压下降，胶乳流量变小并逐渐滞留在割口上，因水分蒸发及凝固酶的作用，胶乳自动凝固在割口上形成一条胶线封住割口。一般在日出时分割胶，隔日或隔两日割一次。目前普遍采用化学刺激剂乙烯利提高橡胶的产量和效率，一般隔三日割一次。

1.2　分子结构

1826 年法国科学家 Farady 首次提出了天然橡胶的经验式为 C_5H_8。天然橡胶烃为聚异戊二烯，是由异戊二烯链节按顺式-1，4-加成方式连接起来的线型结构。天然橡胶的顺、反结构如图 4.1-1 所示。

0.81nm

顺式-1，4-加成结构（巴西天然橡胶）

0.88nm

反式-1，4-加成结构α型（α-古塔波橡胶）

0.47nm

反式-1，4-加成结构β型（β-古塔波橡胶）

图 4.1-1　天然橡胶顺、反-1，4-加成结构

天然橡胶在常温下是无定形的高弹性体，但在较低的温度下或应变条件下可以产生结晶。正因为如此，天然橡胶是一种自补强橡胶，也就是说不需加补强剂自身就有较高的强度。巴西橡胶烃中 97% 以上为顺式-1，4-结构，没有 1，2-加成结构。顺式-1，4-加成结构的结晶温度为 −28℃，结晶天然橡胶的密度为 1.00 g/cm³。

杜仲胶是反式聚异戊二烯，在常温下就有较高的结晶度，例如 40℃下有 40% 的结晶度，所以室温下是硬的非弹性体。按现在的观点应该称它为树脂，但传统上称它为橡胶。这种反式的结晶有两种，一种是 α 型，另一种为 β 型，反式-1，4-加成结构的 α 和 β 的熔融结晶温度分别为 56℃和 65℃。

天然橡胶的分子式可表示为 $(C_5H_8)_n$，n 值约 10 000 左右。天然橡胶的相对分子质量分布很宽，介于 3 万～3 000 万之间，相对分子质量分布指数（$\frac{\overline{M}_W}{\overline{M}_n}$）在 2.8～10 之间。国产实生树所产橡胶的 $\overline{M}_W$ 为 183 万，$\overline{M}_n$ 为 26.7 万，相对分子质量分布指数 7；国产无性系橡胶的 $\overline{M}_W$ 为 164 万，$\overline{M}_n$ 为 21.6 万，相对分子质量分布指数 7.59。天然橡胶的相对分子质量分布呈双峰状。低相对分子质量的橡胶具有良好的操作性能，而高相对分子质量的橡胶具有优异的物理性能，因此对于双峰分布并且两峰高度几乎相等的橡胶，兼有良好的操作性能和应用性能。

天然橡胶中有 10%～70% 的凝胶不能被溶剂溶解，凝胶是由于交联引起的，凝胶中含有松散凝胶及紧密凝胶。凝胶含量受树种、产地、季节、溶剂等因素的影响。橡胶溶解达到平衡的时间大约需半个月。凝胶中含氮比较多，其中可溶部分的含氮量为 0.05%，不溶的凝胶部分含氮为 2.57%。塑炼后松散凝胶被破坏，变成可以溶解的，但仍有约 120 nm 的紧密凝胶粒子不能溶解，而能分散在可溶性橡胶相中。

天然橡胶分子链上有醛基。Sekhar 等认为每条大分子链上平均有 9～35 个醛基，Subramanian 则计算出每一个橡胶分子链上只有一个醛基。天然橡胶在制胶过程和储存期间，由于醛基发生缩合或与蛋白质分解产物发生反应形成支化、交联结构，使天然橡胶黏度增加，在高温和低湿的条件下更为显著。也有人推断天然橡胶大分子链上还有环氧基团，环氧基也比较活泼，可以引起交联反应。天然橡胶这种特有的现象叫做储存硬化。天然橡胶的储存硬化严重影响其使用性能和质量。根据醛基理论，在制胶生产中向胶乳中加入胺类化合物，可以控制巴西橡胶的黏度，从而制成恒黏（CV）橡胶和低黏（LV）橡胶。一些胺类化合物对巴西橡胶储存硬化的影响见表 4.1-1。

1.3　胶乳的组分

在天然橡胶的胶乳中，除去占绝大部分的水和橡胶烃外，还有许多的无机物和有机物，称之为非橡胶组分，主要为蛋白质、类酯物、无机盐、白坚木皮醇等。新鲜胶乳和氨水保存胶乳中非橡胶组分见表 4.1-2 和表 4.1-3。考虑到浓缩胶乳中的非橡胶成分对其工艺性能、化学改性，以及制品的生物安全性、耐老化性能等有很大影响，因此，表中列出了非橡胶成分的较详细组成。

表 4.1-1 一些胺类化合物对巴西橡胶储存硬化的影响

处理（用量是胶乳质量的 0.5%）	门尼黏度（小转子）	
	储存前	加速储存后
对照	38	83
二元胺		
对苯二胺	72	88
联苯胺	70	85
己二胺	50	84
一元胺		
乙醇胺	40	44
环己胺	40	45
羟胺	38	39
氨基脲	38	40

表 4.1-2 新鲜天然胶乳组成 %

组分	含量
水分	52.3～60.0
总固体形物	36.0
橡胶烃	33.9～37.3
蛋白质	2.0～2.7
树脂	1.65～3.4
糖类	1.5～4.2
灰分	0.2～0.7

表 4.1-3 氨水保存浓缩天然胶乳的非橡胶组分 %

项目	组分及含量
橡胶相	蛋白质 0.36 类酯物（蜡和脂肪 0.17、磷脂、固醇和固醇酯） 高级脂肪酸 0.36 含氮碱 金属 类胡萝卜素
乳清	胆碱 0.06 白坚木皮醇 游离磷酸盐 0.01 甘油磷酸盐 0.4 脂肪酸（高级脂肪酸和挥发性脂肪酸）0.4 含氮碱 0.04 其他有机酸（柠檬酸、苹果酸、丙二酸、琥珀酸、丁烯二酸等） 蛋白质（碱性蛋白质、球蛋白等）0.25 游离氨基酸 0.14（如丙氨酸、精氨酸、组氨酸、酪氨酸、胱氨酸等） 多肽金属
淤渣	磷酸镁铵 固醇苷

注：普通氨水保存天然胶乳（氨含量 0.7%）。

1.4 天然胶乳的指标

1）颜色　从天然橡胶树上流出的胶乳一般呈乳白色，也有呈灰、黄、紫色的，甚至呈红色的。

2）相对密度　胶乳的相对密度取决于橡胶烃含量的多少，由于纯橡胶的相对密度为 0.91，因此，胶乳中橡胶含量越高，其相对密度越低。通常胶乳的相对密度范围在 0.92～0.98 之间。

3）pH 值　新鲜胶乳呈微酸性，pH 值介于 6.1～6.3 之间。

4）黏度　胶乳的黏度随橡胶烃含量的增加而增大，当橡胶烃含量较低时对黏度的影响不大。一般橡胶烃含量为 35%时，黏度为 4～15 mPa·s；当橡胶烃含量升高到 60%时，黏度升高至 30～120 mPa·s。

2 天然橡胶的性能

天然橡胶的性能包括物理性能、化学性能和力学性能等。

2.1 物理力学性能

1）天然橡胶的物理常数

密度	0.913 g/cm³
折射率（20℃）	1.52
内聚能密度	266.2 MJ/m³
燃烧热	44.8 kJ/kg
体积膨胀系数	6.6×10^{-4}/K
热导率	0.134 W/（m·K）
相对介电常数	2.37
体积电阻率	10^{15}～10^{17} Ω·cm
介电强度	20～40 MV/m
比热容	1.88～2.09 kJ/（kg·K）

2）天然橡胶的热行为　天然橡胶生胶没有一定的熔点，在常温下稍带塑性，温度降低则逐渐变硬，弹性下降，冷冻的天然橡胶，经过加热到常温后可以恢复原状；生胶的玻璃化温度（T_g）为 −72℃，黏流温度 130℃；在空气中超过 130℃时天然橡胶容易发生氧化，开始分解温度 200℃，到 270℃时急剧分解。当天然橡胶被硫化使线型大分子变成立体网状大分子时，不再会发生黏流，随硫化程度的增加其 T_g 上升。

3）天然橡胶的弹性　天然橡胶生胶及交联密度不太高的硫化胶具有很好的弹性，天然橡胶的弹性在通用胶中仅次于顺丁橡胶。天然橡胶良好的弹性是由于天然橡胶大分子本身有较高的柔性。例如在 0～100℃范围内回弹性在 50%～85%之间，弹性模量为 2～4 MPa，扯断伸长率最大可达到 1 000%；在 350%范围内伸缩时，其永久伸长变化见表 4.1-4。

表 4.1-4 天然橡胶生胶的伸长率与变形的关系

原始伸长/%	室温伸长后放松 10 天测定变形/%	再加热至 100℃经 1 h 冷却后测定的回缩率/%	永久伸长变形/%
50	7.5	0	7.5
100	20.0	2.5	17.5
150	27.5	7.5	20.0
200	40.0	12.5	27.5
250	55.0	25.0	30.0
350	125.0	72.5	52.5

4）天然橡胶的强度　在弹性材料中，天然橡胶的生胶、混炼胶、硫化胶的强度都比较高。未硫化橡胶的抗拉强度称为格林强度。适当的格林强度对于橡胶加工成形是必要的。



例如轮胎成形中上胎面胶这一操作过程胎面胶毛胚必须受到较大的拉伸。若胎面胶格林强度低则易于拉断，无法顺利成形。一般，天然橡胶的格林强度可达 1.4 ~ 2.5 MPa，未硫化天然橡胶的格林强度高与其含有大量的凝胶有关。合成聚异戊二烯橡胶的格林强度就没有天然橡胶的高。纯天然橡胶硫化胶的拉伸强度为 17 ~ 25 MPa，经炭黑补强以后可达 25 ~ 35 MPa。不论生胶或是硫化胶的拉伸强度都随温度上升而下降。天然橡胶撕裂强度也较高，可达 98 kN/m，其耐磨耗性也较好。天然橡胶机械强度高的原因在于它是自补强橡胶，当拉伸时会使大分子链沿应力方向取向形成结晶，晶粒分散在无定形大分子中起到补强作用。例如拉伸到 650% 时，可能产生 35% 的结晶。生胶在不同温度下的拉伸强度和伸长率见表 4.1-5。

表 4.1-5　生胶在不同温度下的拉伸强度及伸长率①

试验温度/℃	拉伸强度/MPa	伸长率/%
-185	57.8	0
-20	30.4	1 250
0	6.9	1 000
20	2.5	1 280
40	1.1	1 140
60	0.7	2 000
80	0.3	1 920

① 拉伸速率每秒 14%。

5）天然橡胶的电性能　天然橡胶是非极性物质，是一种较好的绝缘材料。绝缘体的体积电阻率在 10^{10} ~ 10^{20} Ω·cm 范围内，天然橡胶生胶一般为 10^{15} Ω·cm，纯化的天然橡胶可为 10^{17} Ω·cm。当天然橡胶经过硫化后，因引入了极性因素，如硫黄、促进剂等，其绝缘性能有所下降，见表 4.1-6。

表 4.1-6　天然橡胶的电性能

性　能	硫化胶	生　胶
体积电阻率/Ω·cm	10^{14} ~ 10^{15}	10^{15} ~ 10^{17}
相对介电常数	3 ~ 4	2.37 ~ 2.45
介电损耗因素	0.5 ~ 2	0.16 ~ 0.29
介电强度/MV·m^{-1}	20 ~ 30	20 ~ 40

6）天然橡胶的气密性　天然橡胶具有较好的气密性。天然橡胶对氦气、氢气、氧气、氮气、二氧化碳和甲烷的溶解系数和透过系数见表 4.1-7；空气等气体透过天然橡胶的速率见表 4.1-8。

表 4.1-7　天然橡胶的气密性（25℃，101 325 Pa）

气体	溶解系数	透过系数/10^{-8} cm^2·s^{-1}
氦气	0.011	23.7
氢气	0.037	37.4
氧气	0.112	17.7
氮气	0.056	6.1
二氧化碳	0.90	99.6

7）天然橡胶的吸水性　天然橡胶的吸水性，随制胶工艺的改变而变化。表4.1-9是不同制胶工艺生产的天然橡胶的吸水性。

表 4.1-8　天然橡胶的气体透过率

气体名称	空气	二氧化碳	一氧化碳	氢气	氮气	氧气
气体透过率 /（cm^3·cm^{-2}）	2.5	28	1.88	11.2	1.38	4.5

注：测试条件为 15℃，101 325 Pa。

表 4.1-9　各种天然橡胶的平衡吸水量　　%

天然橡胶	空气相对湿度 75.2%	空气相对湿度 84.8%	空气相对湿度 97.2%
烟胶片	0.45 ~ 0.58	0.68 ~ 0.89	1.91 ~ 2.85
胶片	0.39	0.56	0.33
熟化绉胶片	0.40	0.64	1.94
胶乳喷雾干燥橡胶	2.75	4.38	13.44
巴拉塔胶	0.92	1.43	4.62

8）天然橡胶的耐介质性能　介质通常指油类、液态的化学物质等。如果橡胶与介质之间没有化学作用，又不相溶，则这种橡胶一定耐这种介质。如果有一个条件不满足，则这种橡胶就不耐这种介质。天然橡胶是非极性物质，按溶解度参数相近相溶原则，它可溶于非极性溶剂和非极性油中。天然橡胶具有较好的耐碱性能，但不耐强酸，其耐酸碱性能见表 4.1-10。天然橡胶的耐溶剂性能见表 4.1-11。

表 4.1-10　天然橡胶的耐酸碱性能

酸碱种类	10%	20%	30%	40%	50%	90%	100%
盐酸		好		可			
硫酸			好		可		
硝酸	可						
氢氟酸	好						
乙酸			可				
烧碱					好		
纯碱						优	
氨水						好	
水							好

2.2　化学反应性

天然橡胶属二烯类橡胶，是不饱和碳链聚合物，天然橡胶平均每四个主链碳原子便有一个双键，所以具有烯烃的特性，它既可以发生自由基型反应，也可以发生离子型反应。自由基引发剂能促使天然橡胶产生交联，或引起天然橡胶分子链上的双键加成，以及 α 位的 C - H 键断裂。由于天然橡胶双键的 α 位置上 C—H 键易于解离发生 α 氢取代反应，因此，天然橡胶以取代反应为主。双键的自由基加成反应则较少。

天然橡胶的 1，4-聚合链节中，存在三种类型的 α-H（如图 4.1-2 所示）。Ballend 证实了这三种 α-H 的解离能是不相同的，其反应活性（a）>（b）>（c）。三个 α 位置上的 C—H 键解离能与反应难易程度见表 4.1-12。天然橡胶的热氧化反应是 α-H 自由基取代反应的典型例子。过氧化物硫化大约有 80% 是在 α 位置发生的，约 20% 在双键上进行自由基加成。



表 4.1-11　天然橡胶的耐溶剂性能

溶剂	最大溶胀/%	溶胀时间[1]/h	增加质量[2]/%
三氯甲烷	651	71	24.0
四氯化碳	659	133	8.0
二硫化碳	583	42	18.0
四氢化萘	564	370	17.9
十氢化萘	510	360	19.6
松节油	483	390	99.0
苯	498	92	9.0
甲苯	504	—	—
二甲苯	501	101	7.6
石油醚	234	—	—
汽油	389	90	8.4
石蜡油	303	460	1.0
环己烷	458	150	—
环己酮	158	—	—
环己醇	50	—	8.7
乙酸环己酯	307	—	—
苯甲醚	323	163	3.4
硝基苯	145	400	3.8
乙酸乙酯	237	168	13.8
乙醚	243	39	8.0
丙酮	3	150	—

① 指达到物理饱和需要的时间。
② 100 h 内实际增加重量（%）。

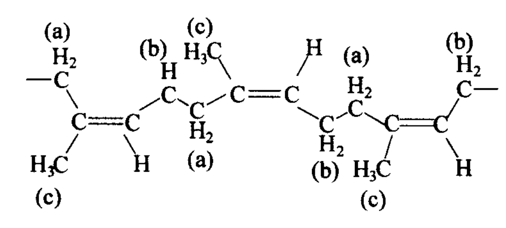


图 4.1-2　天然橡胶分子链上 α-H 示意图

表 4.1-12　α-氢的活性

位置	C—H 键解离能 $kJ\cdot mol^{-1}$	C—H 键断裂容易程度
(a)	320.5	11
(b)	331.4	3
(c)	349.4	1

3　生胶种类与生产

天然橡胶生胶主要根据制法分类。在每类中，又按质量水平或原料的不同来分级。

3.1　分类

天然橡胶生胶若按来源可分为由三叶橡胶树生产的橡胶和其他植物生产的橡胶（如银菊橡胶和杜仲橡胶）等两大类，前者应用最多。根据制法又可分为三个大类及其若干类型，见表 4.1-13 。

表 4.1-13　三叶橡胶树生产的橡胶分类

分类	品　种
通用类	标准胶、烟片胶、风干片胶、绉片胶等
特种类	恒黏橡胶、充油橡胶、低黏橡胶、胶清橡胶、易操作橡胶、炭黑共沉胶、纯化橡胶、黏土共沉胶、轮胎橡胶、散粒橡胶等
改性类	难结晶橡胶、环氧化橡胶、氯化橡胶、接枝橡胶、液体橡胶、氢氯化橡胶、环化橡胶、热塑性橡胶等

3.2　分级

通用天然橡胶有两种分级方法，一种是按外观质量分级（如烟片胶及绉片胶）；另一种按理化指标分级（如标准胶），这种方法比较科学。

(1) 烟片胶

烟片胶有 80 余年生产历史，以外观质量分级。国产烟片胶标准 GB 8098—87 包括五个方面的内容：适用范围，技术要求，验收规则，包装、涂包和标志，储存与运输。国产烟片分一级烟片胶（No.1 RSS）至五级烟片胶（No.5 RSS）共五个等级。一级质量最高，其后质量逐级下降。例如一级胶片要求无霉、无氧化斑点、无熏不透、无熏过度、无不透明等；而二级烟片胶可允许胶片有少量干霉、轻微胶锈，无氧化斑点和熏不透胶等。各级烟片胶均有标准胶样，以便参照。烟片胶包装比较大，使用不方便，国际上规定包重为 102 ~ 114 kg，体积为 0.14 m^3。我国规定包重 50 kg，体积为 0.06 m^3，胶包上要注明烟片胶级别、厂名、生产日期等标志。

(2) 绉片胶

由于原料及制法不同，绉片胶可以分为胶乳绉片、杂胶绉片两种，每种又根据质量不同分为不同等级。按照国产绉片胶标准 GB8090，有六个等级，分别是特一级白绉片、一级白绉片、特一级浅色绉片、一级浅色绉片、二级浅色绉片和三级浅色绉片。绉片胶按外观质量的分级，也有实物标准样本。

目前，虽然正规的橡胶制品厂是采用国家标准检控烟片胶和绉片胶的质量，但国内许多橡胶制品厂仍然采用基本配方制造硫化试片，测定其拉伸强度和扯断伸长率，作为生胶质量检测的内控指标。原因是这两种性能最贴近实际，最有综合性，对橡胶制品厂来讲测试方便。常用于检测的及力学性能见表 4.1-14。

表 4.1-14　国产烟片胶、绉片胶技术条件中的力学性能

性能	一级烟片	二、三级烟片，特一级白绉片	四级烟片	五级烟片
拉伸强度/MPa	20	18	18	16
扯断伸长率/%	750	700	650	650

注：基本配方为（份）NR 100，硫黄 3，促进剂 M 0.7，ZnO 5，硬脂酸 0.5，计 109.2。

(3) 标准橡胶

标准橡胶又称为颗粒胶。在标准胶未出现之前，烟片胶用量最大，目前则是标准橡胶用量最大。标准橡胶是 20 世纪 60 年代发展起来的天然橡胶新品种。以前，通用的烟片胶、绉片胶、风干片胶这几种传统产品在分级方法和制造工艺上都束缚着天然橡胶的发展。因此，马来西亚于 1965 年开始实



行标准橡胶计划，在使用生胶理化性能分级的基础上发展了标准橡胶的生产。现在使用的标准有多种层次和类型：有国际标准，代号为 ISO；有国家标准，我国国家标准的代号为 GB（或 GB/T）；有专业标准，我国化工专业的代号为 HG；还有企业标准。美国材料试验学会还制定有 ASTM 标准，其权威性较高，橡胶行业也常采用。国际标准天然橡胶规格（ISO 2000）中，依据天然橡胶的生胶理化性能：杂质含量、塑性初值、塑性保持率、氮含量、挥发分含量、灰分含量和颜色限度"拉维邦单位"等7项指标，将天然橡胶生胶分为5个级别。凡是采用国际标准规定的生胶理化性能项目及指标进行分级的生胶，称为国际标准橡胶，简称标准胶，可区别于各天然橡胶产胶国制定的相应国家标准的标准胶，例如马来西亚标准胶、泰国标准胶、印度尼西亚标准胶、中国标准胶等。

表 4.1-15　ISO 2000 中国际标准胶质量等级

项目	原料					试验方法的标准
	胶乳及胶乳制胶片	胶园田间生产的凝固胶		杯凝胶及其他凝胶		
等级	5L 绿带	5 绿带	10 褐带	20 红带	50 黄带	
杂质含量/%　≤	0.05	0.05	0.10	0.20	0.50	ISO 249
塑性初值（P_0）/%　≥	30	30	30	30	30	ISO 2007
塑性保持率(PRI)/%　≥	60	60	50	40	30	ISO 2930
氮含量/%　≤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	ISO 1656
挥发分/%　≤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	ISO 2481
灰分/%　≤	0.6	0.6	0.75	1.0	1.5	ISO 247
颜色指数　≤	6	—	—	—	—	ISO 4660

在 ISO 2000 中，规定了国际标准胶的等级及质量要求，见表 4.1-15。国际标准胶的5个等级是用7项性能指标来控制的。颜色指数是拉维邦（Lovibond）颜色指数，它是用来限制生胶的色度的。例如 5L 这一等级的生胶颜色指数不得高于6，表明该级生胶是浅色的。塑性保持率（PRI）是指生胶在 140℃、30 min 加热前后华莱士塑性值的比，以百分率表示，该值越高表明该生胶抗热氧化断链的能力越强，PRI 可用下式计算：

$$\mathrm{PRI} = \frac{P}{P_0} \times 100\%$$

式中，P_0 为生胶加热前的塑性值；P 为生胶加热后的塑性值。

表 4.1-15 中各项指标的测定（包括生胶的取样和制样等）应采用相应的标准方法。

表 4.1-16　GB/T 8080 中天然生胶（标准橡胶）的规格

质量项目	各级别的极限值				检验方法
	5号	10号	20号	50号	
杂质含量/%　≤	0.05	0.10	0.20	0.50	GB/T 8086
塑性初值（P_0）　≥	30	30	30	30	GB/T 3510
塑性保持率（PRI）/%　≥	60	50	40	30	GB/T 3517
氮含量/%　≤	0.6	0.6	0.6	0.6	GB/T 8088
挥发分含量/%　≤	1.0	1.0	1.0	1.0	GB/T 8087
灰分含量/%　≤	0.6	0.75	1.0	1.5	GB/T 8085

在我国的天然橡胶国家标准中，GB/T 8080 规定了 CSR5 号、CSR10 号、CSR20 号、CSR50 号，共四个等级，它们分别与 ISO 2000 中的 5、10、20 和 50 对应相同，见表 4.1-16。国标中暂无 5L 这一浅色等级。

3.3　生产

标准胶、烟片胶、风干胶制造工艺流程见图 4.1-3。过去，一般采用新鲜胶乳加酸凝固工艺生产标准胶，但近 10 年来，国外主要产胶国对割胶制度和制胶工艺进行改革，普遍使用化学刺激剂提高生产效率和产量，采用微生物自然凝固新鲜胶乳方法，其他工艺大致不变。我国目前仍然采用新鲜胶乳加酸凝固工艺，但也在研究推行微生物辅助凝固新鲜胶乳的生产工艺。

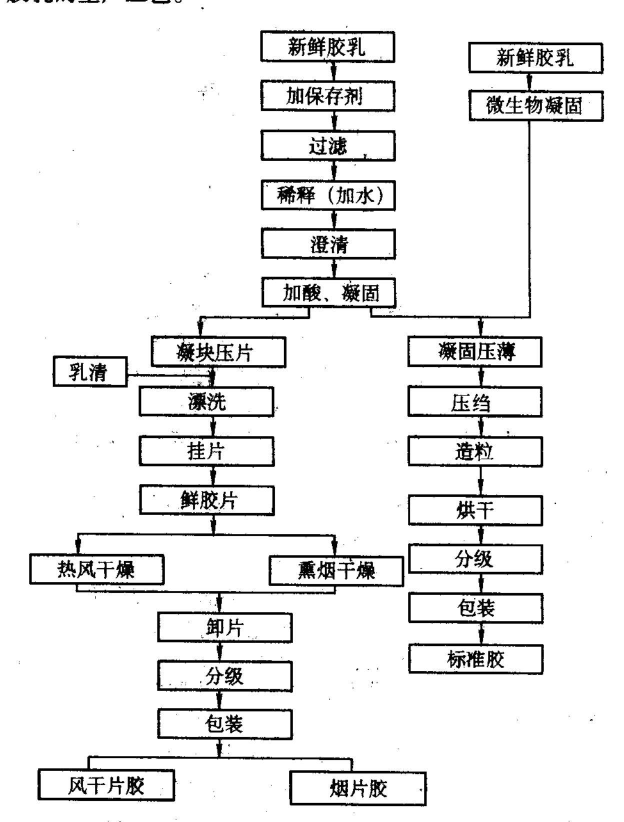


图 4.1-3　标准胶、烟片胶、风干胶制造工艺流程

4　产品制造

4.1　配合体系

天然橡胶生胶必须经过适当配合、加工、硫化后才能制成各种用途的制品。典型的配合一般包括硫化体系、补强填充体系、老化防护体系及增塑体系。根据制品的使用要求还采用一些特殊配合体系。例如对海绵制品就要求配合发泡剂，难燃制品就要配合阻燃剂等。

1）硫化体系　该体系的作用是使橡胶大分子交联。工业上使用的交联剂主要有硫黄、给硫体以及有机过氧化物、氨基甲酸酯、马来酰亚胺、三嗪类等。其中硫黄硫化体系使用最为广泛。硫黄体系还包括促进剂及活性剂（又称为助促进剂）。促进剂能显著缩短硫化时间，提高硫化胶的各项技术指标，改善橡胶制品的耐老化性。应用得最广泛的硫化促进剂可分为下列几类：二硫代氨基甲酸盐（如促进剂 TP、EZ、ZDC、PX 等）、秋兰姆硫化物（如促进剂 TMTM、TMTD、TMTT、TETD 等）、噻唑类（如促进剂 DM、M、MZ 等）、胍



类（如促进剂 D、DOTG、DPGP）、次磺酰胺、醛胺缩合产物、黄原酸盐、硫脲衍生物等。活性剂能提高促进剂的硫化活性。常用的活性剂有金属氧化物（如氧化锌、碳酸锌、氧化铅、氧化镁、氧化锶、氧化镉、氧化钙、氧化铋等）、脂肪酸（如硬脂酸、棕榈酸、油酸等和苯甲酸等），以及有机碱（如单乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺、乙二醇和硬脂酸铵混合物等），其中氧化锌和硬脂酸用途最广。

2）补强、填充体系　炭黑是天然橡胶的主要补强剂，能显著提高硫化胶的强度、耐磨性、撕裂强度等；白炭黑也是天然橡胶的重要补强剂，与炭黑硫化胶相比，白炭黑硫化胶有较低的定伸强度和较高的硬度、弹性和扯断伸长率，并有很高的介电性能。白炭黑粒子表面含有极性基团，能有效地吸附硫化促进剂。因此，白炭黑胶料的促进剂用量应比炭黑胶料的多 30% ~ 50%。在填充炭黑的胶料中广泛采用白炭黑作为增黏剂（5 ~ 20 质量份），以改进橡胶与黏合成纤维、合成纤维织物和金属的黏合。其他非补强性填充剂，如碳酸钙、陶土、滑石粉等也广泛应用于天然橡胶制品生产。

3）防护体系　主要有胺类和酚类抗氧剂。胺类抗氧剂中对苯二胺类使用效果最好，如抗氧剂 D 对热氧老化、屈挠龟裂以及天候老化具有良好的防护效果；与抗氧剂 4010NA 配合使用，对热氧老化、屈挠龟裂以及臭氧老化具有更加显著的防护效果。抗氧剂 4010 对热氧老化、臭氧老化、光老化、屈挠龟裂以及天侯老化具有良好的防护效果，对铜锰和辐射也有一定的防护效果，与防护蜡并用，对臭氧龟裂有更好的防护效果。抗氧剂 DNP 对热氧老化、天候老化以及铜锰等变价金属具有优异的防护效果，与抗氧剂 MB 并用有协同效应。抗氧剂 4010NA 对热氧老化、屈挠龟裂、臭氧老化以及疲劳老化具有优异的防护效果，并对铜和辐射有显著的防护效果。抗氧剂 4020、抗氧剂 CMA、抗氧剂 A 等对天然橡胶都有很好的防护效果。

酚类抗氧剂的防护效果不如胺类抗氧剂和仲二胺，但它们不会改变硫化胶在老化时的颜色，因而可广泛用作非污染性抗氧剂，如抗氧剂 264 对热氧老化、铜有防护作用；抗氧剂 WSL 有良好的耐光老化和耐天候老化性能；抗氧剂 2246 对热、氧、金属有防护作用，并且效果比胺类抗氧剂优良，与抗氧剂 MB 配合使用能显著提高防护效果；抗氧剂 2246-S 对热氧老化、臭氧龟裂有防护作用；抗氧剂 DOD 对热氧老化有良好的防护作用，并能抑制金属的催化老化作用。

物理防护剂是通过析出到橡胶表面，形成均匀的薄膜，改善橡胶制品的透色性、吸光性，从而对橡胶产生防护作用。主要有石蜡、地蜡和凡士林等，对防止日光曝晒龟裂、紫外线、臭氧老化以及热空气老化特别有效，适合于对日光曝晒下使用的天然橡胶制品的防护。

4）增塑体系　增塑剂以松焦油、三线油、石油沥青、石蜡、氯化石蜡、古马隆树脂、氢化歧化松香、油膏、凡士林等。

4.2　制品生产工艺

天然橡胶制品的生产一般包括以下工艺环节：

生胶 → 塑炼 —配合剂→ 混炼 → 成形 → 硫化 → 修整 → 检验包装

4.2.1　塑炼

天然橡胶的平均相对分子质量较高，$\overline{M}_w$ 约 183 万，生胶塑性较小，必须黏过塑炼，使部分凝胶破坏，相对分子质量下降，达到必要的加工塑性。通过塑炼，生胶的黏度降低，使配合剂更容易混入；有利于压延、压出、成形等操作；甚至能制成较浓的胶浆。除了低黏、恒黏天然橡胶之外的大部分天然橡胶均需塑炼。在切应力和高温氧化等作用下，天然橡胶分子链容易断裂，因此，天然橡胶比合成橡胶容易塑炼，但也容易产生过炼，导致硫化胶的力学性能下降，永久变形有所增加。在实际生产中，应根据橡胶制品的用途和要求，确定生胶应达到的可塑性。一般采用快速塑性计法、门尼黏度法、威廉姆斯法等方法测定塑炼胶的可塑度。

在天然橡胶的塑炼过程中，随着橡胶与橡胶以及橡胶与炼胶机辊筒之间的摩擦作用而大量生热，使塑炼温度不断升高，一般可升至 150 ~ 180℃。将天然橡胶在 80℃以上的温度下进行的塑炼称为高温塑炼；反之，将天然橡胶在低于 80℃的温度下进行的塑炼称为低温塑炼。提高塑炼温度能显著缩短天然橡胶的塑炼时间。但是，塑炼温度升高必然会加速生胶的氧化降解，使生胶中的低分子量组分含量增高，从而导致硫化胶的弹性和强度下降。为了降低天然橡胶的降解程度，一般将塑炼温度保持在 80 ~ 120℃。塑炼温度对天然橡胶塑炼历程和塑炼胶的分子量分布没有影响。

为了提高塑炼效果，常加入塑解剂。按照作用原理，塑解剂分为低温塑解剂（如苯醌、偶氮苯等）和高温塑解剂（如过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈等）。低温塑解剂通过捕获自由基，使天然橡胶分子链断裂产生的大分子自由基得到稳定，阻碍自由基互相偶合，从而生成较小的分子。高温塑解剂通过高温分解形成不稳定的自由基，进一步引发橡胶分子生成自由基，并在较高温度下氧化断链。芳香族硫酚（如三氯硫酚、五氯硫酚）和二硫化物［如二（三氯苯基）二硫化物、双（邻-苯甲酰胺基）二硫化物、异辛基苯酚二硫化物等］在高温和低温下均有一定的增塑效果。

塑解剂的活性随着塑炼温度的提高而升高。当塑炼温度高于 80℃时，大部分塑解剂的活性显著升高。塑解剂的用量为天然橡胶的 0.1% ~ 0.3%（质量分数）。

塑炼前需要将大块胶包切割成小块。生胶在常温下黏度较高难以切割。另外，在寒冷的冬季，生胶会因冷冻而硬化结晶，必然会增加塑炼时能量的损耗。为此，需要对生胶进行适当加热即匀烘胶。一般采用专用的烘房进行烘胶。烘胶温度一般为 50 ~ 60℃，时间 24 ~ 36 h。冬季时间略长一些。

加热后的生胶用切割机切成小块，根据炼胶设备的性能确定胶块的具体重量。随后采用破胶机进行破胶。破胶机辊距约 2 ~ 3 mm，辊温保持在 45℃左右。破胶以后即可根据生胶的特性、橡胶制品的用途和生产效率等选择适当的塑炼方法、塑炼设备和塑炼条件。天然橡胶一般采用螺杆塑炼机、密炼机和开放式炼胶机进行塑炼。

螺杆塑炼机分为单螺杆式和双螺杆式塑炼机。可以进行连续塑炼，特别适用于耗胶量大的工厂。采用螺杆塑炼机进行塑炼时，生胶与机筒内壁之间、生胶与螺杆之间的摩擦作用，以及生胶本身的内摩擦，会大量生热，使塑炼温度显著升高。螺杆塑炼机正是利用生胶与螺杆的摩擦搅动以及高温氧化而达到塑炼目的。因此，采用螺杆塑炼机塑炼天然橡胶属高温塑炼。一般通过控制冷却水和蒸汽的供应量，自动调节塑炼温度，使塑炼机各不同部位的温度保持恒定。通常机筒温度保持在 60 ~ 70℃，机头温度为 105 ~ 115℃。采用螺杆塑炼机塑炼天然橡胶，一般采用二段塑炼方式。如果添加塑解剂，第一段塑炼所得到的塑炼胶的可塑度为 0.21 ~ 0.30。为了提高塑炼胶的可塑度，必须将第一段塑炼得到的塑炼胶进行充分冷却后，再进行第二段塑炼。第二段塑炼后可塑度可达到 0.31 ~ 0.40。采用螺杆塑炼机塑炼的天然橡胶，均匀性略差一些。

密炼机生产能力较大，劳动强度低，耗电量少，适合于耗胶量大，胶种变化小的工厂。采用高速密炼机塑炼天然橡胶时，在强大的切应力的作用下，生胶更容易生热。同时，由于密炼机的冷却面积较小，使得塑炼温度可达到 180℃。因此，采用密炼机塑炼天然橡胶也属高温塑炼，短时间内即



可达到塑炼效果。采用密炼机塑炼天然橡胶时，一般采用一段塑炼方式，特殊情况下也可采用二段塑炼方式。采用一段塑炼方式塑炼天然橡胶时，如果不加塑解剂，塑炼时间约 8 min；如果添加塑解剂，塑炼时间约 4～5 min。采用二段塑炼方式进行塑炼时，第一段塑炼所得到的塑炼胶需要经过充分冷却后才能进行第二段塑炼。如果不加塑解剂，每一段塑炼的时间约 8 min；如果添加塑解剂，每段塑炼时间约 6 min。密炼机塑炼温度约 155℃。天然橡胶经过第一段塑炼后，可塑度为 0.20～0.35；第二段塑炼后的可塑度为 0.40～0.50。

采用开炼机塑炼天然橡胶，胶料收缩性小，质量好，适合于胶料变化多生胶而耗胶量相对较少的工厂。采用开炼机塑炼天然橡胶属低温塑炼，塑炼温度对塑炼效果影响很大。塑炼温度越低，剪切作用越大，塑炼效果就越好。但是，塑炼温度太低，橡胶黏度过大，橡胶分子不能伸展，造成胶料堆积停留在辊筒上无法塑炼。塑炼温度太高，对生胶的力学性能破坏严重。应根据具体的工艺要求，通过实验方法确定适宜的塑炼温度。一般采用的塑炼温度为 45～55℃。由于塑炼时辊筒和橡胶之间的机械摩擦而大量生热，使辊筒温度急剧升高，需要通过冷却水喷淋辊筒内表面调节滚筒的温度。一定要保持辊筒内表面洁净，以保证充分的冷却效果。当然，在寒冷的季节，为了减少塑炼时能量消耗，以及控制生胶塑炼质量，应将生胶块预先加热。

在开链机上塑炼天然橡胶时，通常采用二段塑炼方式，一般不用塑解剂。首先，将天然橡胶在 50～55℃下，采用 1～3 mm 的辊距塑炼 3～5 min，然后采用 5～10 mm 的辊距继续塑炼 10～15 min，所得生胶的可塑度为 0.21～0.30。经过充分冷却后采用 5～10 mm 的辊距进行第二段塑炼，使可塑度达到 0.31～0.40。有时，为了进一步提高天然橡胶的可塑度（0.41～0.50），可采用三段塑炼方式。塑炼好的生胶采用小辊距（1～3 mm）薄通数次，打包、冷却、停放（至少 4 h），即可进行混炼。

4.2.2　混炼

混炼是指在炼胶机上将各种配合剂均匀地分散在橡胶中，形成一个以橡胶为介质或者橡胶与某些能和它相溶的配合组分（配合剂、其他聚合物）的混合物为介质，以与橡胶不能相溶的配合剂（如粉体填料、氧化锌、颜料等）为分散相的多相分散体系的过程。天然橡胶比合成橡胶容易混炼。通常将混炼过程划分为三个阶段：混人、分散、混合。将分开的橡胶和配合剂聚集成凝聚体胶料的过程称为混人。混人包括橡胶形变或破碎，形成新截面后填料的混人以及炭黑等填充剂渗人橡胶聚集体空隙的两个过程。混人结束时，混人的填充剂等在橡胶中形成二次聚集体。通过切应力使这些聚集体进一步转变为胶体状态的过程称为分散。凡是能提高胶料切应力的因素，都能提高填充剂的分散效果。例如，提高混炼温度，能加速填充剂的分散，提高分散效果。依靠胶料的切应变、抗拉应变、抗压应变等使橡胶与填充剂等充分接触，形成具有复杂网络结构的胶态分散体的过程称为混合。

混炼之前一些固体组分需要进行预先粉碎、干燥、筛选等。粉碎的目的是便于块状或粗粒状配合剂充分分散。常用的粉碎设备有盘式粉碎机、球磨机、锤式破碎机等。干燥的目的是去除或减少配合剂中少量的水分以及低挥发性物质。配合剂的干燥一般采用干燥室、干燥箱、螺旋式干燥机等。应根据不同配合剂的特点选择干燥方式和干燥温度。筛选的目的是去除混夹在配合剂中的机械杂质，如沙砾、木屑、金属物件等。配合剂的筛选设备有振动筛选机、鼓式筛选机、螺旋式筛选机等。

天然橡胶混炼设备分为密炼机和开炼机。

采用密炼机进行混炼，具有操作安全、劳动强度低、混炼时间短、生产效率高、配合剂在橡胶中的分散比较均匀、胶料质量一致性好等优点，特别是能有效地控制粉状配合剂的飞扬，不会污染环境。但是，在密炼机中混炼，混炼温度较高，容易导致胶料焦烧。因此，一般在出料前再加入硫化剂。或者出料后经过适当冷却，再在开炼机上往胶料中加入硫化剂。如果配合剂不易分散，或用量比较少，应制成母炼胶、油膏或与其他配合剂一起组成复合物加入胶料中。

密炼机的转子是其主要工作部件。转子的结构和形状决定了密炼机的生产能力和混炼质量。目前，国内外生产的密炼机的转子有三种类型：剪切型、齿合型以及四棱型。剪切型转子的断面为椭圆形。转子有两个长度不同的螺旋形凸棱，以不同转速相对转动，转子棱与混炼室内壁之间对胶料产生剪切作用而达到混炼目的。齿合型密炼机的转子的断面为圆形，表面有螺纹凸棱。转子转动时，一个转子的凸棱套人另一转子的凹下部分，形成齿合。由于凹凸表面各点的线速度不同，形成速比，在转子与转子之间对胶料产生剪切混合作用。四棱型密炼机是在剪切型密炼机的基础上增加了凸棱数目，从而提高了转子对胶料的剪切效率。

一般来说，装胶量、转子速率、加料顺序、混炼温度和时间直接影响密炼机混炼效果。采用密炼机混炼天然橡胶时一般采用以下加料顺序：

生胶（母炼胶）、松香→硬脂酸、软化剂、促进剂、防老剂→氧化锌→填料→硫黄

混炼温度一般为 100～130℃。为了控制混炼温度，通常采用 50～60℃的循环水进行冷却。

混炼时间取决于装胶量、转子转速等因素。采用慢速密炼机混炼天然橡胶的混炼时间约 10 min。

采用密炼机混炼天然橡胶时，一般采用二段混炼方式。二段混炼具有以下优点：可以显著提高胶料的分散均匀性和硫化胶的力学性能；可以缩短混炼时间；可以减少持续高温引起的胶料焦烧倾向。首先，在高速密炼机中将塑炼胶、填充剂、增塑剂以及除促进剂和硫化剂以外的其他配合剂充分混炼，制成母炼胶；经过适当冷却的母炼胶在慢速密炼机中分散硫化剂和促进剂。每一段混炼操作的时间为2～4 min。

采用二段混炼操作时，一定要在易结团填充剂之后再加液体软化剂。如果第一段混炼温度太高而难以出片，可以对胶料进行造粒。第一段混炼胶至少停放 4 h，才能进行第二段混炼。第二段必须采用慢速密炼机进行混炼。添加高活性填充剂的韧性胶料，一般用两段混炼方式进行混炼。表 4.1-17 是采用密炼机二段混炼方式混炼天然橡胶时，配合剂加料顺序及混炼时间。

表 4.1-17　密炼机二段混炼方式配合剂加料顺序及混炼时间

投料	从混炼开始算起的时间/min
一段（转子转速 40 r/min）	
配合剂投料：生胶，防老剂分散剂，活性剂，5/6 炭黑	0
液体软化剂，剩余炭黑	1.0
母炼胶排料	2.5
二段（转子转速 30 r/min），母炼胶投料，促进剂，硫黄，防焦剂出料	0 2～2.5

如果生胶的黏度较低，或填充剂活性较低，可以在低速密炼机中采用一段混炼方式进行混炼。一段混炼的好处在于节省停放胶料所占用的场地。缺点是胶料可塑性低；填充剂不易均匀分散；炼胶时间长，容易导致胶料焦烧。同样，为了防止焦烧，一般在出料前再加入硫化剂，并且出料后采用螺杆压出机补充加工。表 4.1-18 是采用密炼机一段混炼方式混炼天然橡胶的加料顺序和时间。

表 4.1-18　密炼机一段混炼方式配合剂加料顺序及混炼时间

配合剂投料	从混炼开始算起的时间/min
生胶和部分配合剂（促进剂，防老剂，分散剂，活性剂等）	0
炭黑	0.5
液体软化剂	3.5
硫黄	5.5
出料	6.0

密炼机混炼的胶料温度较高，形状不规整，需要采用压片机、压出机或造粒机等进行压片或造粒。目的在于降低胶料温度，以便加硫黄，以及进一步冷却和堆放。

采用开炼机混炼天然橡胶时，混炼过程包括生胶包辊、吃粉、翻炼等三个阶段。使塑炼胶加入混炼机辊筒缝隙以后很快紧包于前辊，并形成光滑无隙的胶层的操作称为包辊。天然橡胶生胶强力高，包辊好。塑炼胶包辊后，在辊筒缝隙上缘保持适当的堆积胶，使配合剂混入橡胶的过程称为吃粉。适量的堆积胶是吃粉的必要条件。通过调整辊距，可以改变堆积胶的量。翻炼是指将胶料不断切割，使位于辊筒两端死层胶料轮番被带到堆积胶顶部的操作。

采用开炼机混炼天然橡胶时，塑炼胶的包辊性、装胶量、辊距、混炼温度、加料顺序、翻炼方法等都直接影响混炼质量。

装胶量太多，必然增加堆积胶量，使堆积胶只能在辊筒上缘打转而失去作用，影响分散效果。同时，装胶量太多，会导致超载、散热困难、劳动强度增加等。适宜的装胶量是允许在混炼机辊筒缝隙上方保持适当的堆积胶，使胶料通过辊隙时形成波纹和折纹，从而夹裹配合剂进入辊筒间隙。辊距越小，越有利于橡胶与配合剂分子的接触，使混入速率加快。但辊距太小，堆积胶增多，容易使部分配合剂停滞在堆积胶的表层，反而影响分散效果。辊距太大，剪切效果低，也不利于配合剂分散。装胶量合理的情况下，辊距约 4 ~ 8 mm。应根据配合剂的混入情况调整合适的辊距。此外，不同阶段应采用不同辊距。为了便于生胶和再生胶包辊，应采用较小的辊距；加入填充剂时应适当调大辊距。粉状或液体配合剂应沿前辊筒长度方向较均匀地加入，以确保粉状配合剂均匀分散在胶料中。在开炼机上混炼天然橡胶时，由于辊筒与橡胶之间的剪切作用而大量生热，一方面容易导致胶料软化，降低剪切效果，引起焦烧；另一方面可能使一些低熔点配合剂熔化结团，难以分散。因此，混炼温度的控制对天然橡胶的混炼至关重要。通常要求前后辊应有一定温度差。具体混炼温度如下：前辊温度一般为 55 ~ 65℃，后辊温度一般保持在 45 ~ 55℃。不合理的加料顺序会影响分散均匀性，甚至导致焦烧、脱辊等。应根据配合剂的作用以及用量确定加料顺序。用量较少的配合剂最好以油膏形式或与其他配合剂以混合物形式加入胶料中。采用开炼机混炼天然橡胶时，应按以下顺序加入各种配合剂：

生胶→硬脂酸、氧化锌、促进剂、防老剂→填料→软化剂→硫黄→薄通→下片

如果有两种生胶，一般先加黏度较大的生胶，再逐渐加入较软的生胶。直到生胶包辊以后，再依次加入其他配合剂。为了使填充剂均匀分散，一般要分批加入。增塑剂会降低胶料黏度和变形时的切应力，因此，一般在加完填充剂之后再加入增塑剂。当然，如果填充剂太多，会导致胶料硬度增大，既增加能耗，也增加辊筒之间的横向应力，影响混炼效果。在这种情况下，应在加入部分填充剂后加入增塑剂。同样，为了防止胶料焦烧，应在混炼结束前加入硫化剂。

配合剂加入胶料以后，通过割刀、左右翻动胶带、打卷等操作使配合剂分散均匀。出料后，采用“孟山都”流变仪检测胶料的质量。监控的指标一般包括门尼黏度、门尼焦烧时间、硫化时间、切变模量。

4.2.3　压延与压出

（1）压延

压延是指混炼胶通过压延机辊筒之间的压力产生展延形变，制成胶片或胶布等半成品的一种工艺。主要包括贴胶、擦胶、压片、贴合、压型等压延操作。

压延机是主要的压延设备，此外，还有一些辅助设备，如热炼机、供胶装置、干燥冷却装置等。通常采用三辊或四辊压延机压延天然橡胶，它们分别有两个或三个辊隙。按照用途还可区分为压片压延机、擦胶压延机、通用压延机、压型压延机、钢丝压延机等。不同的压延机辊筒的排列方式有很大区别。

天然橡胶热塑性大、收缩性小，压延工艺较易掌握。天然橡胶的压延过程包括混炼胶的预热，纺织物的导开、浸胶、干燥；压片和织物挂胶；压延半成品冷却、卷取、裁断、放置等工序。通过预热使胶料达到一定的可塑度，使胶料软化便于压延。所得到的压延胶片光滑、均匀、无气泡。一般采用开放式热炼机预热。先在 40 ~ 45℃温度下，以 2 ~ 5 mm的辊距薄通 7 ~ 8 次，再在 60 ~ 70℃的温度下，用 7 ~ 10 mm的辊距薄通 6 ~ 7 次。为了保证压延质量，需要对纺织物进行干燥，目的在于除去纺织物的水分，提高纺织物的温度。因为纺织物水分太高，不利于橡胶与织物的黏附。但如果织物过于干燥，会导致纤维变硬，强度下降。一般使织物的水分含量保持在 1% ~ 2%。

压延温度对天然橡胶的压延工艺有很大影响。压延温度越高，天然橡胶与金属辊的黏着性越强，压延胶料越容易粘到温度的辊筒上。但是，压延温度越高，压延胶片的强度就越低，很难传送到联动装置上。应根据胶料组成及其黏合性能通过小试确定合适的压延温度。大部分天然橡胶胶料的压延温度为 60 ~ 90℃。表 4.1-19 是部分天然橡胶制品压延温度。

表 4.1-19　部分天然橡胶制品压延温度

产品类别	含胶率/%	温度/℃		
		上辊	中辊	下辊
工业品	85 60 25	75 62 45	72 60 45	15 15 15
球胆	75 50	95 75	90 75	15 15
薄胶板	75 45	90 75	90 75	15 15
热水袋	50	75	70	15

(2) 压出

压出也叫挤出，是利用压出机的螺杆或柱塞的推动作用，使胶料连续不断地向前运动，然后借助压出口型得到各种形状的半成品。轮胎、各种密封胶条、胶管等一般采用压出工艺生产。压出工艺具有操作简单；半成品质地均匀、致密、易变换规格和断面形状；设备投资小；可连续生产等优点。

压出设备包括压出系统和口型系统两部分。其中压出系统的作用是推送胶料；口型系统将胶料成形。按照结构，可将压出机分为螺杆式和柱塞式。按照工艺条件可分为冷喂料和热喂料压出机。而按用途则分为压型压出机、塑炼压出机、滤胶压出机、排料压出机、连续混炼机等。

如果压出制品是实心的，如汽车门窗密封条、胶棍等，则产品的断面形状取决于口型的形状；如果压出制品是空心的，如胶管、车辆内胎等，则产品的断面形状取决于口型和芯型的形状。由于天然橡胶胶料压出后会产生膨胀变形，使半成品的形状、尺寸与口型有很大差异。应根据胶料的特性，合理设计口型（和芯型）。过去口型的设计主要凭经验，反复多次小试，才能确定。

口型设计的一般原则：①口型应有一定的锥角，使胶料易于流动，因为锥角越大，压出压力越大，压出速率越快，压出物表面光滑致密，但收缩率大；②口型内壁应光滑、呈流线型，无死角，不产生涡流；③口型边部适当开孔，可以防止口型边角处积胶和焦烧，或产生压出物断边现象；④口型流道或口型厚度应适当。易焦烧的胶料，尽量采用较薄口型。如果是较薄的空心制品，或胶料中再生胶含量较多，应采用较厚的口型，以减少压出物的膨胀。

设计口型时，首先要测定胶料的膨胀率 P，其定义为压出物直径（D）与口型直径（D_0）的比。计算公式如下：

$$P=\frac{D}{D_0}\times100\%$$

可以通过毛细管流变仪测定膨胀率。也可利用任一已知直径的口型，通过小试测定压出物的直径，计算胶料的膨胀率。

压出制品断面形状不同，各部位膨胀率差异较大。因此，设计口型时，还应考虑断面变形具有的中间大、边缘小的特点。

天然橡胶主要采用热喂料压出工艺。一般包括热炼、压出、冷却、裁断、接取等工艺步骤。

一般采用开放式炼胶机进行胶料的热炼。经过热炼的胶料均匀性和热塑性有所提高，易于压出，制品表面光滑。热炼一般分两步进行。首先，在45℃的辊温下，采用12 mm的辊距薄通7~8次。然后，在6~70℃的辊温下，采用5~6 mm的辊距薄通5~6次。热炼后的胶料经过适当裁剪后，即可进行压出。

压出时，应根据胶料的特性和产品的具体要求，确定压出机、预热设备、压出口型、压出温度和速率。其中，压出温度直接影响半成品表面光滑程度、尺寸的准确度。压出温度太低，半成品表面粗糙、断面增大、耗电量增大；压出温度太高，会引起胶料起泡，甚至焦烧。压出机各部位应采用不同的温度。总的原则是机筒温度低，机头温度高，口型温度最高。压出机各部位温度一般控制在以下范围：机筒50~60℃，机头80~85℃，口型90~95℃。

压出半成品的温度较高，应充分冷却，目的在于：①防止半成品存放焦烧；②增加半成品的挺性，防止变形；③稳定断面尺寸。一般采用水槽冷却，也可采用喷淋冷却。为了避免半成品急骤然冷却，造成局部收缩变形，应先用约40℃的温水冷却，然后改用15~25℃的水冷却。冷却后的半成品，卷放在容器或绕盘中，进行停放，以便稳定其变形性。停放时间不少于1 h。

除热喂料压出工艺外，还有冷喂料压出工艺和特殊压出工艺，如剪切机头压出、取向口型压出、双辊式机头口型压出等。

4.2.4 硫化

在加热或辐射的条件下，胶料中的橡胶烃与硫化剂发生化学反应，使线型结构的大分子交联成三维网状结构，并使橡胶的力学性能随之发生变化的过程称为硫化。天然橡胶的硫化历程分三个阶段：①诱导阶段，硫黄分子与促进剂分子之间形成彗星中间体，并进一步与橡胶烃作用，形成可交联的自由基（或离子）；②交联反应阶段，可交联的自由基（或离子）与橡胶烃分子链作用形成交联键；③形成网络结构阶段，前期交联结构重排或裂解，得到稳定的硫化胶。按照硫化过程胶料强度的变化，将硫化过程划分为四个阶段：①焦烧阶段（相当于硫化诱导期），包括胶料混炼、压延、压出等加工过程消耗掉的操作焦烧时间和胶料在模型中加热时保持流动性的剩余焦烧时间，适当的焦烧时间有利于胶料充满模具内腔，减少废品率；②热硫化阶段，指硫化反应的交联阶段，逐渐形成网络结构，是衡量硫化反应速率的标志；③硫化平坦期，交联反应趋于完成，主要发生交联键的重排，使硫化胶保持最佳的力学性能；④过硫化阶段，主要发生交联键重排、裂解，甚至硫化返原，使硫化胶力学性能下降。

不同的天然橡胶制品采用的硫化方法有所不同。应根据胶料的特性和制品的具体要求选择硫化方法和硫化条件。首先，应确定胶料的正硫化时间——即胶料达到最大交联密度所需要的时间。测定胶料正硫化时间的方法较多，常用的测定方法有物理化学法（如游离硫测定法、溶胀法）、力学性能测定法、专用仪器测定法（如门尼黏度法、硫化仪）。

确定正硫化时间后，根据胶料的导热特性、制品的厚度、制品所含非橡胶材料的导热特性、模型的形状和导热特性等进一步确定硫化条件，即硫化压力、温度和时间。

一定的硫化压力能防止制品硫化过程中产生气泡，确保制品的致密性；能促使胶料流动和充满模型内腔；有助于提高胶料与非橡胶材料黏合；有利于提高硫化胶的力学性能。表4.1-20列出了不同硫化工艺所采用的硫化压力。

表4.1-20 不同硫化工艺所需要的硫化压力

硫化工艺	加压方式	压力/MPa
注压硫化	注压机加压	120.0~150.0
汽车外胎	过热水加压	2.2~2.4
	外模加压	15.0
模型硫化	平板加压	24.5
传送带	平板加压	1.0~1.6
输送带	平板加压	1.5~2.5
内胎蒸汽硫化	蒸汽加压	0.5~0.7
胶管硫化	蒸汽加压	0.3~0.5
胶鞋硫化	热空气加压	0.2~0.4
胶布直接硫化	蒸汽加压	0.1~0.3



硫化温度越高，硫化速率越快，硫化时间就越短，生产效率就越高。表 4.1-21 是硫化温度与硫化时间的关系。但高温硫化容易导致橡胶分子链断裂，甚至发生硫化返原。天然橡胶的硫化温度一般控制在 120～150℃。

表 4.1-21　硫化温度与时间的关系

温度/℃	时间/min
130	30
140	15
150	7.5
160	3.75
170	1.8

天然橡胶的硫化方法种类很多，常用的主要是热硫化。热硫化中，有些产品先定型，后硫化；有些产品定型和硫化同时进行。

最常用的热硫化方法是加压硫化。将胶料加入模型中，在加压加热条件下进行硫化。具有产品结构致密、无气泡、表面光滑、花纹清晰等优点。一般采用平板硫化机进行加压硫化或采用注压机进行注压硫化。

采用平板硫化机进行加压硫化时，首先根据胶料特性和制品的性能要求，确定硫化条件；然后，将一定质量的胶料填入经过预热的模型中（如果胶料流动性差，可将胶料适当预热）。有时，为了减轻劳动强度、提高半成品的精度和生产效率，可先将胶料初步压制成坯件。随即将模型移入平板硫化机的平板中央，加压使胶料充满模型内腔。为保证胶料均匀地充满模腔，以及避免胶料窝气，在合模加压后，再放松压力 2～3 次进行排气。随后按预定的硫化时间进行硫化。模压硫化时，每次装填的胶料应比制品实际质量略多。在排气的同时，多余的胶料流入溢胶槽，能确保胶料充满模型内腔。余胶不能太多，否则会影响产品的尺寸。硫化好的制品需要经过修边、打孔、甚至表面处理，即可包装入库。现在采用的平板硫化机温度、时间、排气次数、甚至开模等操作均可按要求预先设定，进行自动化操作。

在平板模压基础上发展了传递模压硫化，是将一定量的热炼胶填入传递模注胶槽，利用平板加压，由传递模的柱塞将胶料通过注射胶孔注入模型，并进行硫化。

而在传递模压基础上，又进一步发展出了注压硫化技术，是通过注射筒将胶料自动注入模型中进行硫化。注压硫化的模型开有注胶孔，通过注射机的柱塞式或螺杆式注射筒利用 50～80 MPa 的压力将胶料注入模型内腔，模型的专用启闭装置自动锁闭模型，即可进行硫化。具有自动化程度高、成形快、硫化周期短、飞边少、胶料流动性好、产品结构复杂、致密度高等优点。

注压硫化包括喂料塑化、注射硫化、脱模等工序。预先将混炼过的胶料制成带状或粒状，加入盛料斗，送入机筒，在螺杆的作用下，胶料生热，可塑性增大。同时，压力的作用排出胶料中夹带的空气。螺杆推动使胶料通过喷嘴注入模型内腔，随后进行硫化。

为保证胶料顺利注射和快速硫化，要求胶料在注射过程保持一定的温度。但是，温度又不能太高，否则容易导致胶料焦烧。天然橡胶注压过程温度控制如下：

进料 20℃→机筒 100～115℃→注射前 110～125℃→注射后 150～160℃→模腔 180～190℃

注压硫化时间与制品的厚度有很大关系（见表 4.1-22）。

此外，还有直接用热水或蒸汽进行的硫化，以及轮胎工业采用的罐式硫化机硫化等。其中，将半成品放入硫化罐中直接通入蒸汽进行硫化的方法，具有硫化效率高、传热快、温度分布均匀、易控制硫化温度等优点。但是，所得制品表面不光滑。可以将成形好的半成品不包覆任何材料，直接送入硫化罐用蒸汽硫化，（如胶管、胶布等的硫化）。有时，为了防止半成品直接与蒸汽接触而受热变形，在半成品表面缠绕湿包布或放入滑石粉中，再放入硫化罐进行硫化（如夹布胶管、胶辊、胶条的硫化）。为了保证制品的表面美观、颜色鲜艳，也可采用热空气硫化。

表 4.1-22　注压制品厚度与硫化时间

制品厚度/mm	注压硫化时间/min
10	0.75
20	1.0
40	2.5
100	6.0
200	30

对于大量生产的压出制品，如密封条、电缆等，现主要采用连续硫化。硫化方法有盐浴硫化、沸腾床硫化、微波硫化和电子束辐射硫化等。

盐浴硫化是将压出半成品直接传送到由低熔点共熔盐为加热介质的硫化槽进行硫化。为了保证半成品的稳定，应确保胶料的温度和黏度恒定。为此，一般采用冷喂料压出工艺。沸腾床硫化原理与盐浴硫化类似，区别在于加热介质改为由固体和气体组成的悬浮介质。加热时，热气体自下而上流经由无数固体粒子构成的粒子层，使粒子层翻腾。沸腾床硫化具有流动阻力小，传热快并且均匀等优点。微波硫化主要是利用微波穿透橡胶材料，导致内部生热，克服了传统的由外向内加热所导致表面与内部出现温差的缺点，有利于缩短硫化时间，提高制品的质量。微波硫化是通过激发橡胶分子产生激烈的热运动而生热，而采用电子束辐射则可以使橡胶分子交联，具有可在常温下连续硫化，调整电子束可改变交联程度，通过屏蔽可进行局部交联等优点。

4.3　常见生产配方

天然橡胶具有优良的物理力学性能、弹性和加工性能，因此，应用范围很广泛。天然橡胶制品的种类非常多，主要为汽车轮胎、飞机轮胎以及管材、各种工业配件（如密封圈、减振器等）、医疗器械（如注射器活塞、吸耳球）、体育器材（如橡皮球、运动鞋）、生活用品（如雨靴、热水袋）等。此外，还有采用干胶生产的黏合剂等。各类天然橡胶制品的常见配方见表 4.1-23～表 4.1-105。

4.3.1　医疗卫生用品

表 4.1-23　一次性医用无菌注射器橡胶活塞

项　　目	指　　标
组分/份	
NR	100
氧化锌	1.8
硬脂酸	1.5
石蜡	1.2
医用凡士林	3.0
炭黑 N330	5.0
白炭黑	50
促进剂 M	1.4
促进剂 TMTD	0.7
硫黄	1.0
防老剂 DOD	0.5



续表 4.1-23

项目	指标
硫化条件	145℃、10 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	56
抗拉强度/MPa	16.1
扯断伸长率/%	548
扯断永久变形/%	16
酸碱度变化值	0.98
钙离子/$\times 10^{-6}$	0.89
锌离子/$\times 10^{-6}$	5.0
钡离子/	未检出
重金属离子/$\times 10^{-6}$	1.0
蒸发残渣/（mg/L）	1.4
高锰酸钾/（mg/L）	0.96
澄清度	无色澄清
异常毒性试验	未见异常反应

表 4.1-24 氧气呼吸器用橡胶口具

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.0
凡士林	5.0
碳酸钙	18
钛白粉	5.0
防老剂 FY-405	1.2
促进剂 TETD	3.0
硫黄	0.5
硫化条件	150℃、8 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	35～45
拉伸强度/MPa	14.7
扯断伸长率/%	550
扯断永久变形/%	26

表 4.1-25 橡胶血压计球

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	10.0
硬脂酸	2.9
石蜡	0.5
碳酸钙	70
立德粉	17

续表 4.1-25

项目	指标
组分/份	
钙基脂	2.0
促进剂（M+D）	0.9
促进剂 DM	0.2
硫黄	2.2
防老剂 D	0.6
水杨酸	0.2
着色剂	1.5
硫化条件	145℃、10min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	53
拉伸强度/MPa	12
扯断伸长率/%	500
屈挠次数/万次	5.5

表 4.1-26 导尿管

项目	指标
组分/份	
NR	30
IR2200	70
活性氧化锌	0.5
硬脂酸锌	1.5
白炭黑	3.0
促进剂 BG	0.5
促进剂 TS	0.3
硫黄	2.0
硫化条件	135℃、35 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	33
拉伸强度/MPa	24
扯断伸长率/%	880
300%定伸应力/MPa	1.3
撕裂强度/kN·m^{-1}	32.3

表 4.1-27 热水袋

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
NR	100	100	100
氧化锌	9.0	10	5.0
硬脂酸	1.5	1.0	1.0
钙基脂	3.5	—	
促进剂（DM+CZ）	1.8	1.5	1.5
防老剂 D	0.6	1.0	—



续表 4.1-27

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
防老剂 MB	0.6	0.5	—
防老剂 2246	—	—	1.0
石蜡	0.65	—	1.0
硅灰石粉	20	—	—
碳酸钙	59	60	60
硫酸钡	—	70	30
赭土	—	—	2.0
着色剂	1.0	1.0	0.5
香料	0.2	0.1	0.2
水杨酸	0.25	—	—
硫黄	1.6	0.75	0.7
硫化条件	150℃、6 min	150℃、6 min	180℃、1.8 min
硫化胶物理性能			
拉伸强度/MPa	14.4	15.1	18
扯断伸长率/%	529	560	525

4.3.2 体育用品

表 4.1-28 充气皮球外层胶料

项目	指标
组分/份	
NR	70
SBR	30
氧化锌	25
白炭黑	25
硬脂酸	1.0
烷基化二苯胺	2.0
芳香树脂 10	5.0
二硫化二苯并噻唑	1.0
促进剂 M	0.1
硫黄	2.75
硫化条件	145℃、20 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	68
拉伸强度/MPa	12.8
扯断伸长率/%	450
200%定伸应力/MPa	4.9
撕裂强度/kN·m^{-1}	11.8
罗斯屈挠/kHz	500

表 4.1-29 潜水镜

项目	镜体	拉带
组分/份		
NR	100	100
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0
凡士林	5.0	5.0
碳酸钙	60	50
钛白粉	10	20
防老剂 MB	1.5	1.5
着色剂	3.5	2.0
促进剂 CZ	0.5	0.7
促进剂 DM	1.8	2.0
硫黄	3.0	1.5
硫化条件	150℃、14 min	145℃、10 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	64	54
拉伸强度/MPa	17	21
扯断伸长率/%	490	533
扯断永久变形/%	15	24
回弹性/%	64	66

表 4.1-30 游泳脚蹼

项目	前蹼	鞋套	彩色脚蹼
组分/份			
NR	50	100	100
高苯乙烯	50	—	—
氧化锌	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	1.5	1.5
白炭黑	20	—	—
碳酸钙	90	40	20
钛白粉	10	20	10
防老剂 MB	2.0	2.0	1.0
防老剂 264	—	—	1.2
着色剂	2.5	3.0	3.5
促进剂 CZ	0.5	0.3	0.5
促进剂 M	2.0	1.5	0.5
促进剂 DM	—	1.0	1.0
硫黄	2.5	1.5	1.5
机油	4.0	—	4.0
硫化条件	153℃、8 min	150℃、12 min	145℃、20 min
硫化胶物理性能			
邵氏 A 型硬度	90	60	50
拉伸强度/MPa	7.0	21	20
扯断伸长率/%	289	454	600
扯断永久变形/%	38	23	15
回弹性/%	65	75	—



表 4.1-31 游泳帽

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.0
石蜡	2.0
活性碳酸钙	25
钛白粉	15
白炭黑	10
促进剂 MBTS	1.5
促进剂 ZDEC	0.2
硫黄	1.8
靛蓝	0.25
硫化条件	132℃、40 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	48
拉伸强度/MPa	25
扯断伸长率/%	644
扯断永久变形/%	27
300%定伸应力/MPa	3.5

表 4.1-32 游泳帽海绵圈条

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.5
白油膏	50
增塑剂	2.5
防焦剂	0.4
钛白粉	15
白炭黑	10
促进剂 DM	2.0
促进剂 D	0.4
促进剂 PX	0.5
防老剂 2246	1.0
防老剂 MB	1.5
防老剂 KB	1.5
硫黄	3.0
靛蓝	0.2
发泡剂	6.0
硫化条件:	135℃、20 min,风压 0.3 MPa

表 4.1-33 健身强力橡胶圈

项目	用量
组分/份	
NR	100
氧化锌	7.0
硬脂酸	3.0
石蜡	2.0
碳酸钙	20
立德粉	20
陶土	20
白炭黑	20
促进剂 DM	2.2
促进剂 TMTD	0.15
硫黄	1.8
防老剂 MB	0.5
颜料	0.8
机油	4.0
硫化条件	153℃、24 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	55~65
拉伸强度/MPa	15
扯断伸长率/%	450
扯断永久变形/%	35~45

4.3.3 鞋类

表 4.1-34 雨靴面胶

项目	浅色靴	全胶靴
组分/份		
NR	100	70
NBR	—	30
炭黑 N550	50	5.0
操作油 Petrofina 059	4.0	12
氧化锌	5.0	5.0
碳酸钙	10	50
补强剂 EM4211	30	—
钙基脂	3.5	—
二甘醇	—	2.0
白炭黑	—	20
黑油膏	—	5.0
碳酸镁	—	20
陶土	—	20
防焦剂水杨酸	0.3	—
防老剂 MB	1.0	1.5
立德粉	10.0	—



续表 4.1-34

项目	浅色靴	全胶靴
组分/份		
促进剂 M+D	1.0	1.0
促进剂 DM	0.4	0.5
硫黄	2.37	2.0
硫化条件	138℃、48 min	138℃、48 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	61	62
拉伸强度/MPa	11	15
黏附强度/kN·m^{-1}	0.44	—
扯断伸长率/%	500	520
漆膜伸长率/%	110	—

表 4.1-35　防滑雨靴

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	25	40
SBR	20	5
BR	55	55
再生胶	28	28
炭黑 N330	72	70
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	1.5	1.5
促进剂 D	0.8	0.86
促进剂 M	1.65	1.3
促进剂 CZ	1.0	1.8
陶土	5.0	3.5
树脂 RX-80	7.0	5.0
古马隆树脂	10	10
工业脂	14	10
机油 30 号	8.0	17
硫化条件	145℃、20 min	145℃、15 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	62	64
拉伸强度/MPa	14.32	13
扯断伸长率/%	460	421
永久变形/%	12.3	13
阿克隆磨耗量/cm^3	0.397	0.101

表 4.1-36　全胶黑靴筒

项目	指标
组分/份	
NR	40
IR JSR 2200	45
SBR JSR 1507	15
炭黑 N550	5.0

续表 4.1-36

项目	指标
组分/份	
氧化锌	5.0
硬脂酸	1.0
黑油膏	2.0
碳酸镁 T	20
超细硅酸镁	25
陶土	10
轻质碳酸钙	30
防老剂 SP	1.0
促进剂 DM	1.0
促进剂 M	0.5
促进剂 D	0.2
硫黄	2.4
硫化条件	130℃、20 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	64
拉伸强度/MPa	21.8
300%定伸应力/MPa	6.8
扯断伸长率/%	580
撕裂强度（B 法）/kN·m^{-1}	38.2

表 4.1-37　模压鞋底

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	100	100
SBR	20	—
矿质橡胶	5.0	5.0
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	3.0	3.0
炭黑 N326	75	80
防老剂	0.8	1.0
促进剂 TMTD	0.5	0.3
促进剂 NOBS	—	0.8
硫黄	2.5	2.5
硫化条件	160℃、5 min	160℃、5 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	85	82
拉伸强度/MPa	20.2	19.89
200%定伸应力/MPa	11.47	13.23
扯断伸长率/%	345	310



表 4.1-38 注压鞋底

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	90	100
矿质油 2059	10	—
氧化锌	5.0	2.0
硬脂酸	1.0	—
白炭黑	—	50
石蜡	1.0	—
钛白粉	10	—
活性碳酸钙	69	—
沉淀硅酸铝	30	—
操作油	—	3.0
二甘醇	—	1.0
苯甲酸	—	0.8
防老剂 KSM	—	1.0
促进剂 CZ	2.0	—
促进剂 DM	—	0.8
促进剂 H	—	1.6
促进剂 PX	—	0.3
硫黄	1.2	2.8
硫化条件	160℃、5 min	160℃、5 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	62	71
拉伸强度/MPa	16.07	20.1
300%定伸应力/MPa	5.2	5.4
扯断伸长率/%	567	630
回弹性/%	—	44
撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	—	40
磨耗/mm^3	—	180

表 4.1-39 篮球鞋和网球鞋底

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	1.0
硬脂酸	1.0
白炭黑	30
防老剂 MB	1.0
促进剂 MBTS	0.8
促进剂 ZDC	0.4
促进剂 H	1.5
促进剂 B	1.0
促进剂 R	3.0
硫黄	2.5

续表 4.1-39

项目	指标
硫化条件	150℃、15 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	61
拉伸强度/MPa	28.9
300%定伸应力/MPa	3.72
扯断伸长率/%	753
回弹性/%	51
撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	21

表 4.1-40 缓步跑鞋鞋底

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	50	50
BR	50	50
白炭黑	50	50
硅烷偶联剂 Si-69	—	3.3
二甘醇	3.3	—
促进剂 DCBS	1.0	1.0
促进剂 PX	0.5	0.5
硫黄	1.67	1.67
硫化条件	145℃、18 min	145℃、20 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	59	62
拉伸强度/MPa	11.4	12.5
300%定伸应力/MPa	3.1	6.8
扯断伸长率/%	710	460
磨耗/mm^3	92	52

表 4.1-41 鞋底用海绵胶

项目	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
组分/份				
NR	75	75	75	75
高苯乙烯	25	25	25	25
塑解剂	1.2	1.2	1.2	1.2
氧化锌	4.0	4.0	4.0	4.0
硬脂酸	5.0	4.0	4.0	4.0
白炭黑	35	25	25	20
石蜡	1.0	1.0	1.0	1.0
硅酸钙	30	25	—	—
陶土	—	—	25	20
微粉纤维	15	15	15	15
防老剂	1.0	1.0	1.0	1.0
促进剂 CZ	1.0	1.0	1.0	1.0
发泡剂 DPT	3.5	3.5	3.5	3.5
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5
硫化条件	140℃、20 min	140℃、20 min	140℃、20 min	140℃、20 min

表 4.1-42　泡沫鞋底

项目	指标
组分/份	
NR	50
SBR	50
氧化锌	4.0
白炭黑	60
钛白粉	10
碳酸钙	60
操作油	15
二苯胍	0.5
促进剂 DM	1.2
硫黄	2.0
硫化条件	135℃、15 min

表 4.1-43　微孔鞋底

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	70	80
HSR	30	20
矿质油	3.0	3.0
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	3.0	3.0
白炭黑	40	40
甘油	—	2.0
防老剂 EXN	1.0	1.0
促进剂 CZ	0.8	1.25
氧化铁红	0.2	0.2
氧化铁黄	2.0	2.0
发泡剂 BN	4.0	4.5
硫黄	2.5	2.5
硫化条件	153℃、10 min	153℃、10 min

4.3.4　汽车工业用品

表 4.1-44　汽车加热器胶管

项目	无硫	低硫
组分/份		
NR	100	100
增塑剂	8.0	8.0
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0
防老剂 RD	1.0	1.0
热裂法炭黑	250	150
通用炭黑	—	50
促进剂 TT	3.5	1.0
碲	0.5	0.5
硫黄	—	1.0

续表 4.1-44

项目	无硫	低硫
硫化条件	153℃、20 min	153℃、20 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	86	85
抗拉强度/MPa	7.03	10.55
200%定伸应力/MPa	4.57	8.79
扯断伸长率/%	400	275

表 4.1-45　汽车散热器胶管

项目	无硫	低硫
组分/份		
NR	100	100
增塑剂	8.0	8.0
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0
防老剂 RD	1.0	1.0
热裂法炭黑	250	150
通用炭黑	—	50
促进剂 TT	3.5	1.0
促进剂 M	1.0	—
碲	0.5	0.5
硫黄	—	1.0
硫化条件	153℃、20 min	153℃、20 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	86	85
拉伸强度/MPa	6.9	10.3
200%定伸应力/MPa	4.5	8.6
扯断伸长率/%	400	275

表 4.1-46　汽车挡风胶条

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
NR	100	50	—
IR	—	50	100
氧化锌	1.8	1.8	2.0
硬脂酸	1.2	1.2	1.2
白炭黑	5.0	5.0	7.0
促进剂 CZ	0.3	0.5	0.7
促进剂 NOBS	0.5	0.5	0.5
石蜡	0.5	0.5	0.5
硫黄	2.3	2.3	2.1
油酸二丁胺	1.0	1.0	1.0
硫化条件	150℃、10 min	150℃、10 min	150℃、10 min
硫化胶物理性能			
邵氏 A 型硬度	38	37	36



续表 4.1-46

项目	配方 1	配方 2	配方 3
拉伸强度/MPa	27	—	—
扯断伸长率/%	770	770	810
300%定伸应力/MPa	1.9	1.96	1.6
撕裂强度/kN·m⁻¹	33	35	36
扯断永久变形/%	2.5	2.0	2.8

表 4.1-47　汽车雨刷

项目	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
组分/份				
NR	100	100	100	100
氧化锌	8.0	5.0	5.0	5.0
半补强炭黑	40	40	40	—
中粒子热裂法炭黑	20	30	20	40
炭黑 550	10	—	10	20
硬脂酸	—	1.0	—	1.0
环烷油	4.0	4.0	—	7.0
低分子量聚乙烯	—	—	2.0	—
防老剂 RD	1.0	1.0	1.0	4.0
防老剂（4010A）	3.5	3.0	3.75	—
防老剂 4020	—	—	1.0	—
硬脂酸锌	1.0	—	2.0	—
麝香类除味剂	0.2	—	—	—
硫黄	1.0	1.0	1.2	2.4
促进剂 MBTS	0.6	0.6	0.6	1.2
促进剂 TMTM	0.2	0.2	—	—
促进剂 TMTD	1.2	1.2	1.5	—
促进剂 NS	0.65	0.65	—	—
促进剂 CZ	—	—	0.65	0.75
防焦剂（邻苯二甲酸酐）	0.1	—	—	0.1
防焦剂 CIP	—	0.3	0.2	—
硫化条件	150℃、10 min			
硫化胶物理性能				
邵氏 A 型硬度	57～67			
拉伸强度/MPa	18～18.5			
扯断伸长率/%	350～450			
300%定伸应力/MPa	7.5～8.5			
静态臭氧老化（臭氧含量 50×10^{-8}）各项指标变化率/%	25	25	25	35

表 4.1-48　汽车用橡胶衬套

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
灯烟炭黑	18
硬脂酸	1.0
高芳香烃油	5.0
防老剂 TMQ	2.0
防老剂 ZMBI	2.0
交联剂 Novor950	4.0
硫黄	1.0
促进剂 TMTM	1.1
促进剂 NS	0.2
硫化条件	150℃、15 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	44
拉伸强度/MPa	23.5
扯断伸长率/%	645
300%定伸应力/MPa	3.3
回弹性/%	90

4.3.5　胶带与胶棍

表 4.1-49　输送带覆盖胶

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	100	100
操作油	4.0	4.0
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	2.0
炭黑 N231	45	45
防老剂 DHPD	—	2.0
防老剂 DMBPPD	2.0	—
促进剂 CZ	0.5	0.5
硫黄	2.5	2.5
硫化条件	140℃、30 min	140℃、30 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	65	65
拉伸强度/MPa	32.3	31.4
100%定伸应力/MPa	11	11.86
扯断伸长率/%	595	555



表 4.1-50　输送带

项目	指标
组分/份	
NR	100
炭黑 N330	20
炭黑 N762	30
操作油	3.0
氧化锌	5.0
石蜡	5.0
软化剂 NOVOR924	3.0
防老剂 4020	2.0
促进剂 NS	0.23
促进剂 TS	1.0
硫黄	1.1
硫化条件	150℃、20 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	65
拉伸强度/MPa	19
100%定伸应力/MPa	9.32
扯断伸长率/%	500

表 4.1-51　输送带覆盖胶

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
NR	80	70	70
PVC	20	30	30
氧化锌	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0
沉淀法白炭黑	30	30	30
取代对苯二胺	1.0	1.0	1.0
促进剂 CZ	—	1.0	—
促进剂 TMTD	—	0.5	—
硫黄	—	1.5	—
DCP	1.0	—	1.0
硫化条件	150℃、9 min	150℃、9 min	150℃、9 min
硫化胶物理性能			
邵氏 A 型硬度	45	65	60
拉伸强度/MPa	4.5	3.2	2.4
300%定伸应力/MPa	1.1	3.2	2.4
扯断伸长率/%	537	536	500

表 4.1-52　耐热高速输送带

项目	用量
组分/份	
NR	100
炭黑 N550	50
操作油 Petrofina 059	4.0

续表 4.1-52

项目	指标
组分/份	
氧化锌	5.0
硬脂酸	1.0
石蜡	2.0
防老剂 RD	2.0
防老剂 ZMBI	2.0
硫化剂 NOVOR 924	4.0
促进剂 NOBS	0.1
促进剂 TS	1.5
硫黄	1.0
硫化条件	175℃、3 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	60
拉伸强度/MPa	28
300%定伸应力/MPa	11.2
扯断伸长率/%	555
永久变形/%	22

表 4.1-53　纺织胶辊

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	100	100
塑解剂	0.15	0.15
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	1.5	1.5
白炭黑	15	15
硅藻土	150	150
古马隆树脂	8.0	8.0
环烷烃油	8.0	8.0
增塑剂	5.0	5.0
防焦剂	0.1	—
促进剂 DM	0.3	—
促进剂 D	0.6	0.6
促进剂 H	—	0.2
硫黄	4.0	4.0
硫化条件	150℃、40 min	150℃、40 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	69	67
拉伸强度/MPa	8.3	8.4
300%定伸应力/MPa	5.5	6.8
扯断伸长率/%	450	430
回弹性/%	34	34
撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	22.8	22.8



表 4.1-54　磨米胶辊

项目	指标
组分/份	
NR	20
SBR1502	60
HSR（60%）	20
氧化锌	2.0
硬脂酸	1.0
白炭黑	70
操作油	5.0
苯并呋喃树脂	5.0
松香	2.0
防老剂 DDA	0.8
防老剂 MB	0.9
二甘醇	2.0
促进剂 DM	1.0
促进剂 D	1.4
促进剂 H	1.0
硫黄	2.5
硫化条件	150℃、30 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	92
密度/g·cm^{-3}	1.22

表 4.1-55　纺织胶辊

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	100	100
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	2.0
白炭黑	95	90
操作油	8.0	8.0
树脂	8.0	8.0
二甘醇	8.0	3.0
防老剂 RD	1.0	1.0
Antilux	1.0	1.0
偶联剂 Si-69	—	4.7
促进剂 DM	2.0	—
促进剂 NOBS	—	2.2
促进剂 TMTD	2.0	—
硫黄	2.5	2.2
硫化条件	153℃、24 min	153℃、24 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	88	88
拉伸强度/MPa	14.8	17.8
300%定伸应力/MPa	7.2	13.4
扯断伸长率/%	550	430
磨耗/mm^3	187	130
压缩变形（70℃、22 h）	84	37

表 4.1-56　砻谷胶辊

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.0
白炭黑	85
古马隆树脂	6.0
机油	5.0
凡士林	4.0
防老剂 SP	2.0
促进剂 M	1.5
硫黄	10.0
硫化条件	150℃、25 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	83
拉伸强度/MPa	20.2
扯断伸长率/%	385
阿克隆磨耗/cm^3	0.163

表 4.1-57　造纸胶辊

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
NR	100	100	100
塑解剂	0.15	0.15	0.15
氧化锌	120	120	120
硬脂酸	0.5	0.5	0.5
防老剂 DDA	2.0	2.0	2.0
炭黑	80	80	35
环烷油	3.0	3.0	3.0
松香	4.0	4.0	4.0
防焦剂	—	0.3	0.3
促进剂 DM	—	0.1	0.1
促进剂 D	0.3	0.3	0.1
促进剂 H	0.1	—	—
硫黄	7.0	7.0	15
硫化条件	150℃、20 min	150℃、20 min	150℃、20 min
硫化胶物理性能			
邵氏 A 型硬度	88	86	85
拉伸强度/MPa	9.1	8.5	10.0
100%定伸应力/MPa	7.5	6.6	8.5
扯断伸长率/%	37	34	125
回弹性/%	—	—	21
撕裂强度/kN·m^{-1}	—	—	1.4



4.3.6 密封件

表 4.1-58 耐低温密封圈

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	40	37.5
NBR	60	62.5
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0
防老剂 PBNA	1.0	1.0
炭黑 N330	75	60
高结构补强炭黑	30	30
邻苯二甲酸二丁酯	7.5	7.5
增塑剂	7.5	7.5
促进剂 CZ	1.5	1.5
促进剂 TETD	3.0	3.0
硫黄	0.1	0.1
硫化条件	155℃、14 min	155℃、14 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	71	60
拉伸强度/MPa	12.3	12.7
扯断伸长率/%	274	320

表 4.1-59 食品容器胶圈配方

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
NR	100	50	—
IR	—	50	100
氧化锌	1.8	1.8	2.0
硬脂酸	1.2	1.2	1.2
白炭黑	5.0	5.0	7.0
促进剂 CZ	0.3	0.5	0.7
促进剂 NOB	0.5	0.5	0.5
石蜡	0.5	0.5	0.5
硫黄	2.3	2.3	2.1
油酸丁二胺	1.0	1.0	1.0
硫化条件	150℃、10 min	150℃、15 min	150℃、15 min
硫化胶物理性能			
邵氏 A 型硬度	38	37	36
拉伸强度/MPa	27	—	—
300%定伸应力/MPa	1.9	1.96	1.6
扯断伸长率/%	38	37	36
撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	33	35	36
永久变形/%	2.5	2.0	2.8

表 4.1-60 高层建筑自动供水装置橡胶隔膜

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.0
沉淀白炭黑	40
促进剂 CZ	0.8
防老剂 264	1.5
石蜡	1.5
硫黄	2.5
乙二醇	0.5
轻质碳酸钙	10
凡士林	5.0
硫化条件	150℃、24 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	51
拉伸强度/MPa	21.2
扯断伸长率/%	680
屈挠次数（未裂）/万次	11
扯断永久变形/%	16

表 4.1-61 低分子天然橡胶密封胶料配方

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR（40 级）	100	100
碳酸钙	50	—
添加剂	11	—
过苯甲酸叔丁酯	7.7	7.7
金属二丙烯酸酯	30	—
二丙烯酸锌	—	30
硫化条件	160℃、25 min	160℃、25 min
黏合性能		
搭接抗剪黏合强度(CRS/CRS)/(MPa)	4.55	—
130℃、14 天老化后	4.79	—

表 4.1-62 洗衣机密封垫

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	100	100
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	—	1.0
石蜡	2.0	2.0
重质碳酸钙	—	65
炭黑	25	—
抗氧剂	1.0	1.0



续表 4.1-62

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
软化剂	1.0	2.0
促进剂 TT	0.5	0.5
促进剂 NOBS	2.0	2.0
硫黄	0.7	0.7
硫化条件	150℃、8 min	150℃、10 min

表 4.1-63　洗衣机密封件

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
2-乙基己酸锌	1.0
炭黑 N330	25
防老剂 2246	1.0
混合蜡	2.0
促进剂 NOBS	2.0
促进剂 TBTD	0.4
硫黄	0.7
硫化条件	150℃、18 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	48
拉伸强度/MPa	26.2
扯断伸长率/%	605
100%定伸应力/MPa	0.9
压缩变形（23℃、1 天）/%	8.0
压缩变形（70℃、1 天）/%	23

表 4.1-64　水管密封环

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	100	100
氧化锌	3.0	3.0
硬脂酸	1.0	1.0
氯化石蜡	5.0	5.0
炭黑	50	65
活性轻质碳酸钙	30	30
抗氧剂	3.0	3.0
操作油	10.0	10
促进剂 TT	1.5	1.4
苯并噻唑次磺酰胺	2.0	2.0
硫黄	0.5	0.5
硫化条件	153℃、20 min	153℃、20 min

4.3.7　橡胶板

表 4.1-65　切菜板

项目	指标
组分/份	
NR/甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物（MG49）	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.0
钛白粉	10
促进剂 TMTD	0.5
硫黄	1.5
硫化条件	150℃、18 min

表 4.1-66　印刷胶板

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	1.5
白炭黑	75
聚乙烯乙二醇	1.5
环烷烃油	26
防老剂烷基化二苯胺	1.0
硫黄	2.2
促进剂 NOBS	1.6
硫化条件	149℃、15 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	45
拉伸强度/MPa	14.5
扯断伸长率/%	720
300%定伸应力/MPa	1.8

表 4.1-67　工业绝缘橡胶胶板

项目	素色胶板	彩色胶板
组分/份		
NR	100	100
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	1.5	3.0
石蜡	1.0	4.0
碳酸钙	60	70
滑石粉	60	100
碳酸镁	30	—
防老剂 D	1.0	1.5
操作油	15	—
促进剂 TT	3.0	
促进剂 M	—	1.0
促进剂 DM	—	0.5



续表 4.1-67

项目	素色胶板	彩色胶板
钙基脂	—	18
陶土	—	50
锌钡白	—	10
酞菁绿	—	2.5
着色剂	4.0	4.0
硫黄	1.5	2.5
硫化条件	152℃、20 min	152℃、20 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	65	70
拉伸强度/MPa	2.8	6.9
扯断伸长率/%	350	400
永久变形/%	55	17
耐电压/kV	15	20
电击穿强度/kV	30	32

表 4.1-68 压滤机橡胶滤板

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	3.0
硬脂酸	2.0
白蜡	1.5
炉法炭黑	50
半补强炭黑	24
沥青	3.0
碳酸钙	46
促进剂 CZ	0.4
促进剂 TMTD	0.1
硫黄	2.0
防老剂 MB	2.0
硫化条件	152℃、20 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	78
拉伸强度/MPa	1.7
扯断伸长率/%	150
永久变形/%	26
脆性温度/℃	-40

表 4.1-69 白色胶板

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	10.0
硬脂酸	1.0

续表 4.1-69

项目	指标
组分/份	
钛白粉	25
重质碳酸钙	75
硬质陶土	50
促进剂	变量
硫黄	25
硫化条件	加热 90 min 升温至 127℃，在 127℃下硫化 60 min

4.3.8 减振用品

表 4.1-70 桥梁支承垫

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	1.0
半补强炭黑	45
矿物油	2.0
防老剂 H	1.0
防老剂（*N*－辛基－*N'*－苯基对苯二胺）	3.0
石蜡	1.0
促进剂 CZ	0.7
硫黄	2.5
硫化条件	141℃、30 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	62
拉伸强度/MPa	24.5
扯断伸长率/%	538
100%定伸应力/MPa	2.3
压缩变形（70℃、24 h，25%拉伸）/%	26

表 4.1-71 铁路轨枕垫

项目	指标
组分/份	
NR	30
SBR1500	70
氧化锌	10
炭黑 N550	45
细粒子热裂法炭黑	45
硬脂酸	2.0
硬质陶土	25
脂肪酸处理碳酸钙	5.0
芳香烃油	5.0
防老剂 4010A	0.5



续表 4.1-71

项目	指标
组分/份	
防老剂 RD	1.0
防老剂 AW	0.5
硫黄	0.2
促进剂 CZ	0.5
促进剂 TMTM	5.0
热处理剂（*N*-甲基-*N*′-4-二亚硝基苯胺）	0.6
硫化条件	145℃、20 min
硫化胶物理性能	
拉伸强度/MPa	14.4
扯断伸长率/%	380
弹性系数/MPa	4.3
屈挠试验/（10000 次）	无裂口

表 4.1-72　橡胶机座

项目	用量
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
炭黑 N772	30
炭黑 N330	20
增塑剂	2.0
高芳烃油	3.0
防老剂 TMQ	2.0
防老剂 ZMBI	2.0
交联剂 Novor950	3.2
硫黄	0.3
促进剂 NS	0.06
促进剂 TMTM	1.5
硫化条件	159℃、30 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	59
拉伸强度/MPa	21
扯断伸长率/%	545
300%定伸应力/MPa	7.6
回弹性/%	71

表 4.1-73　发电机坐垫

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
NR	100	100	100
氧化锌	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	3.0	3.0	3.0
半补强炭黑	35	35	35

续表 4.1-73

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
喹啉聚合物	1.5	1.5	1.5
操作油	2.5	2.5	2.5
白油膏	2.5	5.0	7.5
硫黄	2.5	2.5	2.5
促进剂 CZ	0.6	0.6	0.6
硫化条件	159℃、30 min	159℃、30 min	159℃、30 min
硫化胶物理性能			
邵氏 A 型硬度	52	53	50
拉伸强度/MPa	24.3	24	23.1
扯断伸长率/%	533	542	593
300%定伸应力/MPa	9.8	10.8	7.4
扯断变形/%	127	133	130

表 4.1-74　发动机减震器

项目	指标
组分/份	
NR	50
BIMS（Exxpro MDX 90-10）	50
氧化锌	2.0
炭黑 N774	20
炭黑 N550	35
硬脂酸	0.5
石蜡油	5.0
硫黄	0.5
促进剂 CZ	2.0
烷基苯酚二硫化物	1.5
硫化条件	159℃、30 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	62
拉伸强度/MPa	17
扯断伸长率/%	370
300%定伸应力/MPa	14.1

表 4.1-75　发动机联轴节

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	100	100
氧化锌	5.0	4.0
炭黑 N772	30	30
高黏度芳香烃油	4.0	4.0
ZEH	2.0	—
防老剂 TMQ	1.0	1.0
防老剂 ZMBI	2.0	1.0
交联剂 Novor950	4.2	4.2

续表 4.1-75

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
硫黄	0.4	0.4
促进剂 NS	0.1	0.1
促进剂 TMTM	1.5	1.5
硫化条件	159℃、30 min	159℃、30 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	50	50
拉伸强度/MPa	25.5	25.5
扯断伸长率/%	640	640
300%定伸应力/MPa	5.1	5.0
回弹性/%	84	84

表 4.1-76 硫化机衬垫

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	50
硬脂酸	1.0
软质炭黑	75
促进剂（秋兰姆）	3.0
硫黄	1.5
硫化条件	0.4 MPa、15 min（蒸汽加压硫化）

表 4.1-77 发动机衬垫

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	100	100
氧化锌	5.0	5.0
炭黑 N772	30	10
炭黑 N330	20	—
硬脂酸	—	1.0
增塑剂	2.0	—
高黏度芳香烃油	3.0	5.0
改性石蜡	2.0	1.0
防老剂 TMQ	2.0	2.0
防老剂 ZMBI	2.0	2.0
交联剂 Novor 950	3.2	4.0
硫黄	0.3	1.0
促进剂 NS	0.06	0.2
促进剂 TMTM	1.5	1.1
硫化条件	160℃、30 min	150℃、15 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	59	44
拉伸强度/MPa	21	22.5
扯断伸长率/%	545	645
300%定伸应力/MPa	7.6	3.3
回弹性/%	71	90

表 4.1-78 坦克履带衬垫

项目	指标
组分/份	
NR	70
SBR	30
氧化锌	5.0
炭黑	55
硬脂酸	6.0
Pilflex13	3.0
防老剂 TMQ	0.5
防焦剂 PVI	0.5
硫黄	2.0
促进剂 CZ	0.8
硫化条件	151℃、25 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	69
拉伸强度/MPa	26.2
扯断伸长率/%	500
300%定伸应力/MPa	13.4
撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	70

表 4.1-79 汽车减震器

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	4.0
炭黑 N550	40
硬脂酸	1.0
防老剂	3.0
黄色树脂（间苯二酚）	4.0
硫黄	3.0
促进剂 CZ	1.0
六亚甲基四胺	1.0
硫化条件	150℃、15 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	73
储藏弹性模量/MPa	10.9

表 4.1-80 三轮摩托减震器

项目	指标
组分/份	
NR	70
BR	30
氧化锌	8.0
炭黑	35
硬脂酸	1.0
增黏剂	5.0
防老剂	1.5



续表 4.1-80

项目	指标
组分/份	
碳酸钙	10
硫黄	2.0
促进剂 TMTM	1.5
硫化条件	153℃、12 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	50
拉伸强度/MPa	19.3
扯断伸长率/%	612
永久变形/%	12

表 4.1-81　橡胶地砖

项目	指标
组分/份	
NR	10.0
氧化锌	100
硬脂酸	1.5
石蜡	2.0
重质碳酸钙	50
轻质陶土	275
钙基脂	18
软化剂	1.0
钛白粉	25
促进剂	适量
硫黄	4.0
硫化条件	152℃、(8、12 min)

表 4.1-82　威化海绵地毯衬垫

项目	指标
组分/份	
20 号 NR	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	5.0
石蜡	1.0
硅酸铝	20
活性轻质碳酸钙	150
抗氧剂	1.0
操作油	10.0
促进剂 TT	1.5
促进剂二苯胍	0.5
硫黄	2.5
硫化条件	145℃、3 min

表 4.1-83　计算机鼠标海绵垫

项目	指标
组分/份	
NR	85
BR	15
氧化锌	5.0

续表 4.1-83

项目	指标
组分/份	
硬脂酸	1.5
防老剂 4010	1.5
防老剂 D	1.5
软化剂	40
小苏打	15
导电炭黑	15
发泡助剂	8.5
促进剂 CZ	1.5
促进剂 TT	0.3
硫黄	2.5
硫化条件	145℃、8 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	63
拉伸强度/MPa	9.4
扯断伸长率/%	480
扯断永久变形/%	41
耐压/kV	40
击穿电压（50 kV、1 min）	不生热，无击穿

4.3.9　其他制品

表 4.1-84　自行车脚踏套

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	45	40
氧化锌	5.0	5.0
胎面再生胶	110	120
炭黑 N330	30	5.0
炭黑 N660	—	10
硬脂酸	3.0	3.0
重油	15.0	10
石蜡	1.0	3.0
防老剂 D	1.0	1.0
防老剂 A	—	1.0
碳酸钙	30	25
促进剂 M	1.2	0.8
促进剂 DM	—	0.6
促进剂 D	0.5	0.4
废胎面胶粉	60	—
硫黄	3.0	3.0
硫化条件	150℃、15 min	145℃、20 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	69	54
拉伸强度/MPa	10.4	10.2
扯断伸长率/%	374	383
永久变形/%	22	22
阿克隆磨耗量/cm^3	0.488	0.62
屈挠疲劳/万次	1.25	1.5



表 4.1-85 埋线吸引胶管

项目	内层胶	中层胶	外层
组分/份			
NR	20	100	20
SBR	60	—	60
高压聚乙烯	20	—	20
再生胶	100	250	120
硫化剂	3.3	3.6	3.5
碳酸钙	80	—	70
氧化锌	4.0	5.0	4.0
硬脂酸	2.0	2.5	2.0
软化剂	23	29	23
防老剂	2.0	2.0	2.0
补强剂	40	—	40
促进剂	1.6	1.7	1.5
陶土	30	—	20
炭黑	—	40	10
再生胶细纤维	—	200	—
硫化条件	153℃、20 min	153℃、20 min	153℃、20 min
硫化胶物理性能			
邵氏 A 型硬度	78	72	78
拉伸强度/MPa	8.14	7.14	8.8
200%定伸应力/MPa	5.3	—	5.5
扯断伸长率/%	382	409	400
永久变形/%	42	—	41
老化强力降低率/%	0.78	3.8	1.5
老化伸长率降低率/%	19	5.6	18

表 4.1-86 普通胶管内层胶

项目	指标
组分/份	
NR	5
SBR	24
石蜡	3
氧化镁	1.25
操作油	1.0
防老剂	1
碳酸钙	50
半补强炭黑	14
促进剂 DM	0.3
硫黄	1.0
硫化条件	150℃、15 min
硫化胶物理性能	
拉伸强度/MPa	6.0
扯断伸长率/%	300

表 4.1-87 园艺用软胶管外层胶

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	30	30
EPDM 505A	40	40
SBR 1502	30	30
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	2.0
软化剂 WB212	3.0	3.0
软化剂 A60	2.0	2.0
活性轻质碳酸钙 CC	70	100
增塑剂	10	15
防老剂 BHT	1.0	1.0
白炭黑	20	20
二甘醇	2.0	2.0
促进剂 CZ	1.0	1.0
促进剂 DT	0.5	0.5
硫黄	2.0	2.0
硫化条件	150℃、10 min	150℃、10 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	57	52
拉伸强度/MPa	11	107
200%定伸应力/MPa	1.8	1.6
扯断伸长率/%	650	750

表 4.1-88 电线钢丝包胶

项目	指标
组分/份	
NR	50
IR2200	50
炭黑 N330	30
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.0
活性轻质碳酸钙 CC	90
石蜡	1.0
环烷烃油	3.0
防老剂	2~3
促进剂 TT	2.5
促进剂 CZ	0.8
硫黄	0.2
硫化条件	150℃、30 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	62
拉伸强度/MPa	18.4
300%定伸应力/MPa	7.1
扯断伸长率/%	513
撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	37



表 4.1-89 电线胶料

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
NR	15	32	60
轮胎再生胶	10	—	—
胶鞋再生胶	10	—	—
EPDM	—	—	40
氧化锌	1.0	4.0	3.0
硬质沥青	15	—	—
石蜡	—	1.0	1.5
陶土	10	—	—
白垩	38	24	—
防老剂	—	0.5	3.0
促进剂 DM	0.75	0.75	0.8
硫黄	1.0	1.0	2.0
硫化条件	135℃、40 min,蒸汽硫化		

表 4.1-90 衬胶浮选机转子和定子配方

项目	指标
组分/份	
NR	40
BR	60
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.5
炭黑 N220	30
炭黑 N330	20
促进剂 CZ	1.0
促进剂 DM	0.5
防老剂 DM	0.5
防老剂 4010A	1.0
石蜡	1.0
硫黄	1.6
邻苯二甲酸二丁酯	5.0
硫化条件	142℃、90m in
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	59
拉伸强度/MPa	19.2
扯断伸长率/%	601
阿克隆磨耗/cm^3	0.12
冲击弹性/%	49
胶与 45 钢扯离强度/MPa	4.9
老化系数（70℃、48 h）	0.985
耐酸碱系数（常温、24 h）/%	
10%硫酸	107
10%氢氧化钠	109

表 4.1-91 电工绝缘手套

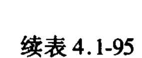
项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	25
硬脂酸	1.0
沥青	5.0
防老剂	1.0
促进剂	变量
硫黄	2.5
硫化条件	135℃、45 min,蒸汽硫化

表 4.1-92 电器支座、挠性接头

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	1.0
石蜡	2.0
操作油	3.0
炭黑 N330	20
炭黑 N754	30
促进剂 CZ	0.06
促进剂 TS	1.5
硫黄	0.3
防老剂 ZMBI	4.0
硫化条件	160℃、30 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	60
拉伸强度/MPa	22.6
扯断伸长率/%	575
扯断永久变形/%	20
300%定伸应力/MPa	7.4

表 4.1-93 衬套及挠性接头胶料

项目	指标
组分/份	
NR	100
半补强炭黑	30
炭黑 N330	20
氧化锌	5.0
硬脂酸	1.0
促进剂 CZ	0.06
促进剂 TS	1.5
防老剂 ZBM	2.0
防老剂 H	2.0



续表 4.1-93

项目	指标
石蜡	2.0
硫黄	0.3
亚硝基苯酚与二异氰酸酯反应物	3.2
操作油	3.0
加工助剂	2.0
硫化条件	180℃、30 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	60
拉伸强度/MPa	22.6
扯断伸长率/%	575
回弹性/%	72
压缩永久变形(压缩 25%，70℃、24 h)/%	20

表 4.1-94　橡胶衬里

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	5.0
炭黑 N762	50
硬脂酸	1.0
操作油	5.0
防老剂 RD	2.0
防老剂 ZMBI	2.0
交联剂 Novor924	6.7
干燥剂	3.0
促进剂 BZ	2.0
硫化条件	150℃、15 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	59
拉伸强度/MPa	21
扯断伸长率/%	530
300%定伸应力/MPa	8.9
压缩永久变形（25%，70℃、24 h）/%	19

表 4.1-95　罐体橡胶衬里

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	100	100
氧化锌	5.0	5.0
炭黑 N762	40	—
炭黑 N330	—	30
硬脂酸	1.0	1.0
操作油	5.0	4.0
陶土	5.0	—
组分/份		
防老剂 RD	2.0	—
防老剂 H	—	2.0
防老剂 ZMBI	2.0	2.0
交联剂 Novor924	2.3	—
亚硝基苯酚与二异氰酸酯反应物	—	4.2
干燥剂	3.0	—
古马隆树脂	5.0	—
促进剂 CZ	0.3	—
促进剂 BZ	0.2	—
促进剂 D	0.05	—
促进剂 NS	—	0.8
促进剂 TS	—	0.9
硫黄	0.3	0.4
硫化条件	150℃、18 min	150℃、35 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	59	59
拉伸强度/MPa	30.6	30.2
扯断伸长率/%	640	640
300%定伸应力/MPa	7.2	7.0

表 4.1-96　井下采煤电机车厢橡胶衬里

项目	指标
组分/份	
NR	50
SBR	50
氧化锌	4.0
氧化镁	4.0
炭黑 N330	20
硬脂酸	0.5
松焦油	5.0
硫酸钡	40
防老剂 D	1.5
石英粉	20
滑石粉	60
古马隆树脂	7.0
促进剂 D	1.2
干燥剂	6.0
硫黄	26
硫化条件	153℃、20 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	95
抗折强度/MPa	601
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.51



续表 4.1-96

项目	指标
马丁耐热/℃	59
冲击韧度/J·m^{-2}	11
耐热系数（室温、240 h，50%硫酸）	0.12
击穿介电强度/kV·mm^{-1}	49
表面电阻/Ω	4.9

表 4.1-97　阀门橡胶衬里

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR	100	100
氧化锌	5.0	5.0
半补强炭黑	40	—
炭黑 N330	—	50
硬脂酸	1.0	2.0
操作油	5.0	—
陶土	65	—
防老剂 H	2.0	—
防老剂 ZMBI	2.0	—
防老剂 AW	—	1.0
干燥剂	3.0	—
古马隆树脂	5.0	—
促进剂 CZ	0.3	0.4
促进剂 BZ	3.0	—
促进剂 D	0.05	—
促进剂 DM	—	0.4
促进剂 TS	—	0.1
硫黄	0.3	2.5
硫化条件	150℃、18 min	153℃、10 min
硫化胶物理性能		
邵氏 A 型硬度	65	59
拉伸强度/MPa	13	26.2
扯断伸长率/%	510	490
300%定伸应力/MPa	6.1	12.4

表 4.1-98　水翼船衬裙

项目	指标
组分/份	
NR	80
顺丁胶	20
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.0
石蜡	1.0
炭黑	25
抗氧剂	1.0

续表 4.1-98

项目	指标
组分/份	
操作油	4.0
促进剂 TETD	0.1
苯并噻唑次磺酰胺	1.0
硫黄	2.5
硫化条件	140℃、20 min

表 4.1-99　气垫船裙刮胶

项目	指标
组分/份	
NR	80
BR	20
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.0
高黏度芳香烃油	25
混合蜡	1.0
硫黄	2.3
促进剂 NS	1.2
硫化条件	140℃、25 min
硫化胶物理性能	
邵氏 A 型硬度	63
拉伸强度/MPa	26.1
扯断伸长率/%	575
300%定伸应力/MPa	7.6

表 4.1-100　对钢、铝、不锈钢的黏合配方

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
NR	100	100	100
氧化锌	8.0	8.0	8.0
硬脂酸	1.2	1.2	1.2
抗臭氧剂	0.25	0.25	0.25
抗氧剂	3.5	3.5	3.5
炭黑 N330	55	55	55
防焦剂 PVI	0.2	0.2	0.2
促进剂 NOBS	0.7	0.7	0.7
促进剂 TBBS	—	3.0	1.0
硫黄	4.7	4.7	4.7
PBD/MA（9%）	—	10	10
硫化条件	150℃、45 min	150℃、45 min	150℃、45 min
硫化胶物理性能			
邵氏 A 型硬度	62	68	72
拉伸强度/MPa	25.6	20.2	27
扯断伸长率/%	625	440	555
回弹性/%	34	36	37

续表 4.1-100

项目	配方 1	配方 2	配方 3
300%定伸应力/MPa	9.3	12.5	13
撕裂强度(C 型)/kN·m^{-1}	113.3	112	131.1
搭接剪切强度/MPa			
对铝	0.74	7.71	10.2
对钢	0.37	7.4	7.36
对不锈钢	0.49	4.82	2.81
对木材	3.32	7.97	6.93
与帘线黏合剥离强度/kN·m^{-1}			
芳纶	24.5	12.2	18.1
尼龙	86.2	57.6	111.1
玻璃纤维	14.1	27.2	24.5

表 4.1-101 实验室用橡胶塞

项目	指标
组分/份	
NR	100
氧化锌	3.0
硬脂酸	1.5
颜料	5.0
陶土	30
活性轻质碳酸钙	30
抗氧剂	1.5
操作油	15.0
促进剂 TMTD	0.15
促进剂 MBTS	0.5
硫黄	2.0
硫化条件	153℃、13 min

表 4.1-102 注射成形工业制品

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
NR（恒黏）	100	100	100
氧化锌	5.0	5.0	5.0
2-乙基己醇锌	1.0	1.0	1.0
防老剂 2246	1.0	1.0	1.0
半补强炭黑 N-762	—	30	60
促进剂 NOBS	1.7	1.7	1.7
促进剂 TBTD	0.7	0.7	0.7
硫黄	0.7	0.7	0.7
硫化条件	190℃、45 s	190℃、45 s	180℃、90 s
硫化胶物理性能			
国际硬度	39	52	60
拉伸强度/MPa	17.5	23.5	18.4
扯断伸长率/%	715	590	475
回弹性/%	88	82	71
300%定伸应力/MPa	1.4	5.4	10.3

表 4.1-103 注射成形工业制品

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组分/份			
NR（恒黏）	100	100	100
氧化锌	5.0	5.0	5.0
2-乙基己醇锌	1.0	1.0	1.0
防老剂 2246	1.0	1.0	1.0
半补强炭黑 N-762	80	100	100
促进剂 NOBS	1.7	1.7	2.0
促进剂 TBTD	0.7	0.7	0.4
硫黄	0.7	0.7	0.7
硫化条件	180℃、60 s	180℃、60 s	180℃、75 s
硫化胶物理性能			
国际硬度	67	71	79
拉伸强度/MPa	17.9	16.5	15.4
扯断伸长率/%	395	290	275
回弹性/%	65	58	50
300%定伸应力/MPa	14.1	—	—

表 4.1-104 注射成形热水袋

项目	配方 1	配方 2
组分/份		
NR（恒黏）	100	100
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0
防老剂 2246	1.0	1.0
沉淀碳酸钙	90	90
促进剂 MBTS	1.1	—
促进剂 TMTD	1.2	—
促进剂 TNTD	—	0.7
促进剂 NOBS	—	1.7
二硫代吗啡啉	1.0	—
硫黄	—	0.7
硫化条件	180℃、90 s	180℃、90 s
硫化胶物理性能		
国际硬度	54.5	55
拉伸强度/MPa	17.5	17.8
扯断伸长率/%	610	625
松弛模量,(MR100)/MPa	0.95	1.02
300%定伸应力/MPa	3.8	3.6

表 4.1-105 热塑性弹性体

项目	配方1	配方2
组分/份		
NR	80	60
聚丙烯	20	40
过氧化二异丙苯	0.5	0.4
抗氧剂	1.0	1.0

5 化学改性与特制品

5.1 化学改性

天然橡胶具有优异的综合性能和加工操作性，但是，天然橡胶是一种非极性高分子材料，在一些特殊性能方面不及合成橡胶，如黏合性、耐有机溶剂和化学药品的腐蚀。通过对天然橡胶进行化学改性，可有针对性地改善天然橡胶的某些性能，从而扩大天然橡胶的应用范围。天然橡胶分子链中的碳碳双键有一个二级碳原子，容易与自由基或亲电试剂反应，形成自由基或碳鎓离子，按照反马氏加成可得到氢化、卤化、氢卤化、异构化等产物。天然橡胶的另外一种化学改性是通过接枝反应将一些单体接枝到天然橡胶分子链上，得到接枝改性天然橡胶。天然橡胶的化学改性包括氢化、卤化、氢卤化、环氧化、顺反异构化、环化、马来酸酐化、接枝等。

5.1.1 环化天然橡胶

环化天然橡胶是第一种化学改性天然橡胶。据报道，早在 1791 年有人采用硫酸处理天然橡胶，使天然橡胶变得又脆又硬，后来的研究表明这是发生了环化反应的缘故。对天然橡胶进行环化改性的系统研究始于 1910 年，Harries 采用浓硫酸制取了环化天然橡胶。随后，Fisher 和 Bruson 等分别采用对甲苯磺酸和氯化锡处理，制备环化天然橡胶。

由碳阳离子诱导的环化反应，能将一种线性规整的聚合物转变为另一种梯形聚合物。质子酸、路易斯酸、热、电磁和微粒子辐射都会引起不饱和聚合物的环化。在不饱和聚合物中，天然橡胶是容易环化的聚合物。环化使天然橡胶的构型完全改变，分子量急剧下降，密度、折射率升高，软化点为 95～120℃。直接在密炼机或开炼机上将所需的酸加入天然橡胶中即可使天然橡胶环化。其中采用芳香族磺酸在 25～150℃，于 2～5 h 内，能使天然橡胶环化，得到一种黑色树脂状产物。另外一种方法是先用酚类溶剂使天然橡胶溶涨，再用磷酸使之环化。采用该方法一般需要 24 h 以上才能完成环化反应。在氯锡酸作用下，将天然橡胶在芳香烃溶剂中回流几个小时，能使天然橡胶环化。

环化天然橡胶比天然橡胶的弹性差；环化天然橡胶仍然可溶；环化天然橡胶的经验式仍然为 C_5H_8；环化反应是离子引发型；天然橡胶环化后不饱和度有所下降。

环化反应表示如下：

H+

+

+

+

典型的环化天然橡胶结构含有一个三环和一个二环结构：

n

n

最初认为环化天然橡胶是单环及一对相邻的异戊二烯链节沿分子链随机成环。但不饱和度与核磁共振数据表明，环化天然橡胶为多环结构。

环化天然橡胶在不增加密度的情况下，能提高二烯类橡胶的韧性，用于代替高丁苯橡胶。环化天然橡胶主要应用于涂料工业及用作黏合剂与油墨添加剂，还可以用作鞋底母炼胶的补强剂。

5.1.2 氢化天然橡胶

氢化天然橡胶指天然橡胶的双键氢化所得到的一种化学改性天然橡胶。完全氢化的天然橡胶相当于是乙烯与丙烯交替结合的共聚物。但是，氢化天然橡胶的乙烯与丙烯交替排列更为规则，因此氢化天然橡胶的结晶性、耐臭氧老化性能、耐酸碱及有机溶剂性、低生热性能等都比乙丙橡胶好。玻璃化转变温度约为 -50℃。通常在氢化过程通过控制氢化

程度，保留大约 6%～8% 的双键，使氢化天然橡胶可以采用硫黄硫化体系进行硫化。当然，也可以采用过氧化二异丙苯等过氧化物硫化。这样所得到的氢化天然橡胶相当于三元乙丙橡胶，但比三元乙丙橡胶性能更好，可以替代三元乙丙，用于轮胎胎侧胶、耐热胶辊等的生产。

1869 年，Berthelot 首次尝试了天然橡胶的氢化。1922～1924 年间，Pummerer 及其同事以铂黑为催化剂，将氢气通入天然橡胶的溶液，得到部分氢化天然橡胶；1930 年 Staudinger 在 270℃、100 atm（1 atm = 101.325 Pa），以铂/镍为催化剂，得到了完全氢化的天然橡胶，反应同时伴随有环化和裂解。1944 年 Farmer 和 Sutton 以镍为催化剂，在 170～190℃下隔绝氧气，对天然橡胶进行氢化改性，得到了相对分子质量约 150 000 的氢化橡胶。将天然橡胶以 0.1%～2%（质量分数）的比例溶解于甲基环己烯中，以负载在硅藻土上的铂镍等金属为催化剂，可以在高压釜中采用 30～40 atm 及 200℃的条件使天然橡胶氢化。随着二烯类合成橡胶的出现，氢化再次引起了人们的重视，先后开发出 4 类催化剂，①金属-载体催化剂；②贵金属催化剂；③有机金属催化剂体系；④偶氮类氢气发生体。

1971 年 Falk 等以三乙基铝和 2-乙基 hexanoate 钴（Ⅱ）为催化剂，将天然橡胶溶解在环己烷中，通过控制铝/钴的比例，制备出了氢化天然橡胶。20 世纪 70 年代，一些研究人员将天然橡胶溶解在有机溶剂中，并加入对甲基苯磺酰肼，通过加热分解对甲苯磺酰肼原位产生偶氮类化合物，使天然橡胶氢化。早期的氢化反应几乎都采用有机溶剂溶解天然橡胶，氢化反应在溶液中进行。1990 年 Weiderman 等提出了在天然胶乳中加入水合肼，通过催化作用产生偶氮类化合物使天然橡胶氢化。氢化反应直接在胶乳状态进行，避免了使用大量有机溶剂对环境的污染，不使用贵金属催化剂，产品的后处理比较简单，降低了制备成本。这种方法很有发展前景，只是所得到的氢化天然橡胶的氢化程度比较低。目前为止的报道结果是最高氢化程度为 30%。有关工作正处于研究阶段。

5.1.3　氢卤化天然橡胶

根据马氏规则，可以将 HCl 加成到天然橡胶分子链上。1900 年 Weber 将氯化氢通入天然橡胶的三氯甲烷溶液中得到了氢氯化天然橡胶。根据 Bunn 和 Salomon 的分析，氯原子位于 4 级碳上，说明氯化氢按照马氏规则对天然橡胶的分子链上的碳碳双键进行加成。通常得到的氢氯化天然橡胶的氯含量比完全反应的理论氯含量略低，说明氢氯化过程伴随着轻微的环化反应。

氢氯化天然橡胶与其他含氯高聚物一样很不稳定，在热和光的作用下很容易发生脱氯化氢反应。因此，在氢氯化天然橡胶中通常都加入热稳定剂和紫外光吸收剂。氢氯化天然橡胶脱氯化氢所得产物的不饱和程度与天然橡胶一致，但是碳碳双键的数目不同，主要是形成了环状结构。

商品化的氢氯化天然橡胶主要是将天然橡胶溶解在有机溶剂或直接采用阳离子胶乳进行氢氯化反应而生产的。氢氯化天然橡胶可以用化学式 $(C_5H_9Cl)_x$ 表示，是一种高度结晶的物质，拉伸时分子取向发生变化，熔点 115℃，可用作涂料和包装的透明胶膜，是一种多晶结构、有韧性的半弹性体材料。主要用于生产包装膜和橡胶-金属黏合剂。在发达国家，氢氯化天然橡胶已被其他成本较低的无氯产品所取代，已不再生产。

5.1.4　卤化天然橡胶

天然橡胶的卤化包括氯化、溴化。氯化天然橡胶的生产分为溶液法和胶乳法。溶液法是将天然橡胶溶解在四氯化碳（质量分数 2%～5%）等有机溶剂中，以分批或连续的方式通入氯气进行氯化反应。由于设备投资大、有机溶剂对工人和环境的危害以及反应结束后需要回收处理大量的有机溶剂，使得溶液法氯化天然橡胶的生产受到限制。胶乳法则是直接在胶乳状态对天然橡胶进行氯化。由于不使用有机溶剂，减少了对环境的污染，产品的后处理也比较简单。早在 20 世纪 60～70 年代，Bloomfield 等就开展了胶乳法制备氯化天然橡胶的相关研究工作，也制备了氯化天然橡胶产品。但是由于胶乳法氯化过程极其复杂，不能随意控制氯化过程，所得到的产品溶解性很差，没有应用价值。近年来，中国热带农业科学院农产品加工研究所的科研人员对胶乳法氯化过程进一步做了详细研究，解决了产品溶解性差的问题，现已投入生产。

天然橡胶完全氯化所得到的氯化天然橡胶，氯含量达 65%。如果氯化反应仅仅是通过加成反应进行，则氯含量只有 51%，因此说明氯化过程既有加成反应，也有取代反应。氯化天然橡胶的经验分子式为 $C_5H_6Cl_{3.5}$。由于氯化天然橡胶具可溶性，说明氯化过程发生了环化反应而不是交联反应。Bloomfield 的研究表明，光、氧和过氧化物对氯化反应无影响，说明氯化反应不是自由基型。Bloomfield 为了确定天然橡胶的氯化反应步骤，精确地研究了天然橡胶在四氯化碳中的氯化反应，他认为天然橡胶的氯化至少分三个阶段，每个阶段都涉及氯的加成和氯化氢的消除：

$C_{10}H_{16} + 2Cl_2 \rightarrow C_{10}H_{14}Cl_2 + 2HCl$　　氯含量 35%（取代）

$C_{10}H_{14}Cl_2 + 2Cl_2 \rightarrow C_{10}H_{13}Cl_5 + HCl$　　氯含量 57%（取代＋加成）

$C_{10}H_{13}Cl_5 + 2Cl_2 \rightarrow C_{10}H_{11}Cl_7 + 2HCl$　　氯含量 65%（取代）

由于简单的取代反应并不能降低天然橡胶的不饱和度，因此，必然伴随着环化等重排反应。Makowski 于 1969 年提出的环化反应如下式：

而以下是一些作者建议的氯化天然橡胶的结构式：

采用核磁共振、红外光谱等研究了氯化天然橡胶的结构，结果表明氯化天然橡胶的结构并非以前所推测的以环化结构为主，而是一种在线性氯化链节之间嵌入环状氯化链节的嵌段型共聚物。

氯化天然橡胶主要用作耐热、耐磨、防污染、耐酸碱等化学腐蚀涂料和油墨等添加剂。氯化天然橡胶可用于生产防腐防污涂料，船用防腐防污涂料（如船的龙骨用涂料），水泥涂料，混凝土涂料，游泳池、石棉水泥、道路交通标志涂料，厚层涂料，阻燃涂料，剥离涂料，木材涂料，也用于黏合剂的涂料凹版印刷油墨添加剂以及织物、纸张表面处理剂等。

早期，没有红外光谱等现代分析手段之前，Weber 等就已经采用溴化的方法研究天然橡胶的分子结构。利用 *N*－溴丁二酰亚胺与溴化氢反应产生 Br_2，Br_2 再通过自由基中间体与天然橡胶进行反应，主要在烷基发生取代，但同时伴随环化或交联等副反应。产生 Br_2 的反应式为：

$$HBr + (H_2C-CO)(H_2C-CO)N-Br \longrightarrow Br-Br + (H_2C-CO)(H_2C-CO)NH$$

此外，在 0～－40℃下将溴溶液加入天然橡胶的氯仿溶液中，也可以通过加成反应使天然橡胶溴化，得到溴化天然橡胶（$C_5H_8Br_2$）$_n$。

采用氯化碘定量地测定天然橡胶的双键时，得到的是含有氯和碘的聚合物。这实际上也是一种天然橡胶卤化反应。但是，只有天然橡胶的氯化才具有明显的应用价值。

5.1.5 顺反异构天然橡胶

天然橡胶异构化主要是改善天然橡胶的结晶性，部分异构化的天然橡胶低温非结晶性比天然橡胶更好。

1959 年前后，美国的 Golub 和英国的 Cunneen 为了延缓天然橡胶低温结晶性，采用在天然橡胶的分子链上接枝适当的侧基的方法，以改变天然橡胶的结构规整性。研究结果发现了许多化学试剂如硒、二氧化硫、丁基硫酮等都能使天然橡胶异构化。其中采用硒对天然橡胶进行异构化时，需在天然橡胶的溶液中进行，但不会发生分子链断裂。二氧化硫可以渗入天然橡胶胶膜及胶片中，因此不需溶解天然橡胶，顺反异构反应直接在干胶状态进行。将丁基硫酮与天然橡胶一起直接在双辊炼胶机上塑炼，通过加热丁基硫酮分解产生二氧化硫，使天然橡胶异构化。

5.1.6 马来酸酐改性天然橡胶

天然橡胶等二烯类高聚物与一些活性不饱和化合物，可以发生 Diels-Alder 加成反应。其中，在过氧化苯甲酰的作用下，天然橡胶与马来酸酐进行加成反应，可以制备马来酸酐改性天然橡胶。酸酐通过相邻双键（分子间反应）或不相邻双键（分子内反应）起交联作用。马来酸酐交联反应一般在溶液中进行，也可在双辊炼胶机上进行。采用有机溶剂溶解天然橡胶时，浓度不能太高，否则会产生凝胶。通过添加胺类化合物如二乙基胺，可以降低凝胶的生成。在天然橡胶塑炼过程中，加入马来酸酐，在热和剪切应力作用下即可使天然橡胶交联。红外光谱分析表明，天然橡胶与马来酸酐反应，不饱和度并没有下降，顺反比例也不改变，因此，马来酸酐可能通过以下方式反应：

许多催化剂如偶氮异丁腈、氯溴代二甲基乙内酰脲以及过氧化物等对马来酸酐交联反应有促进作用，说明该反应属于自由基型反应。

由于马来酸酐改性的天然橡胶具有比天然橡胶优异的耐溶剂性、耐屈挠龟裂以及耐老化性能，而一直受到重视。随着合成材料如塑化 PVC、聚氨酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物等出现，马来酸酐改性天然橡胶不再有商业价值。

5.1.7 环氧化天然橡胶

环氧化天然橡胶是对天然橡胶的双键进行环氧化所得到化学改性天然橡胶。环氧化天然橡胶是顺式-1，4-异戊二烯链节和环氧化异戊二烯链节组成的无规共聚物。天然橡胶的环氧化反应具有立体选择性，反应产物仍然保持顺式-1，4-结构，环氧基团在橡胶分子链上呈无规分布。

早期采用过氧乙酸制备环氧化天然橡胶时，过氧乙酸是预先由乙酸或乙酸酐与过氧化氢反应制备的，反应体系的 pH 值用乙酸进行调节，环氧化程度主要是通过改变干胶质量分数与过氧乙酸的用量比来控制的。由于制备好的过氧乙酸要经过标定才能使用，一致性差，且过氧化氢储存过程稳定性差，高浓度时有爆炸的危险。另外，反应过程释放出大量的乙酸，容易引起环氧基团开环。因此，目前主要倾向于在反应体系中直接产生新生态的过氧甲酸在原位进行环氧化反应。新生态过氧甲酸的氧的活性高（单线态），不需分离，使用方便。反应过程甲酸相当于没有消耗，环氧化程度可以通过天然橡胶的干胶质量分数与过氧化氢的用量比来控制。商品化的环氧化天然橡胶主要有环氧化程度为 25% 和 50% 两种规格。



$$-\underset{H_2}{C}-\overset{CH_3}{C}=CH-\underset{H_2}{C}- + H_2O_2 + HCOOH \longrightarrow -\underset{H_2}{C}-\overset{CH_3}{C}\overset{O}{—}CH-\underset{H_2}{C}- + H_2O + HCOOH$$

斯里兰卡橡胶研究所的科研人员采用以硝基苯为引发剂，将天然橡胶降解再加入过氧有机酸进行环氧化的方法，在非水条件下制备另外一种形式的环氧化天然橡胶，它实际上是一种液体环氧化天然橡胶，用作黏合剂时效果更理想。

天然橡胶的环氧化改性具有操作简单、方法经济、反应可在水相进行等特点。环氧化天然橡胶具有良好的耐油性，以及优良的气密性、黏合性以及耐湿路面抓着力。环氧化天然橡胶用作轿车轮胎胎面胶，具有理想的耐湿路面抓着力。利用环氧化天然橡胶优良的气密性，可制造药用瓶塞、球胆、力车内胎等。环氧化天然橡胶胶乳主要用于一些水基性黏合剂和帘布浸胶。此外，还可以将环氧化天然橡胶与其他高分子材料共混制成多种复合材料。以环氧基团为交联中心，使环氧化天然橡胶（50%）与一些合成材料如 PVC、氯磺化聚乙烯橡胶、聚氯丙烯橡胶、氯化橡胶或羧基丁腈橡胶等共混，形成“自硫化共混物”。共混物具有单相性，耐臭氧化性能很好。其中，环氧化天然橡胶与 PVC 共混，抑制了 PVC 中的 HCl 的消除，相当于是 PVC 的抗降解剂。

将环氧化天然橡胶与 PP 动态共混，可以制备热塑性环氧化天然橡胶。这种胶既具有耐油性能，又具有显著的耐老化性能。将环氧化天然橡胶与苯乙烯-丙烯腈共聚物共混，也能得到热塑性环氧化天然橡胶，随着共混物中苯乙烯-丙烯腈共聚物的比例提高，共混物的力学性能显著提高。

此外，利用环氧化天然橡胶与芳香胺反应，可以将胺类防老剂接枝到环氧化天然橡胶分子链上，以改善环氧化天然橡胶的老化性能。当接枝率较高时，可以将接枝产物作为一种高分子防老剂使用。

5.1.8 热塑性天然橡胶

热塑性天然橡胶弹性体具有优异的力学性能。热塑性天然橡胶的制备分为接枝法和共混法。接枝法指通过化学反应将苯乙烯接枝到聚异戊二烯的分子链上。但是，接枝反应不能用离子型引发剂。用自由基引发剂进行引发，可制备出一种含有偶氮二羧酸酯端基的聚苯乙烯。通过偶氮二羧酸酯端基选择性地与异戊二烯链节的双键反应，从而使聚苯乙烯接枝在双键原来的位置。天然橡胶不需要溶解在有机溶剂中，而是直接在一台炼胶机上通过塑炼进行接枝反应。聚苯乙烯的接枝率高达 55%。

共混法是直接将天然橡胶与聚苯乙烯或聚丙烯在炼胶机上共混，即可得到热塑性天然橡胶。聚烯烃对天然橡胶产生增强作用。由于聚烯烃不是通过化学反应连接到天然橡胶的分子链上，因此，可溶解于有机溶剂中。采用过氧化二异丙苯（0.4～0.8 份）对所得到的热塑性橡胶进行交联，能显著改善共混物的注模性能。如果共混物中天然橡胶具有较高的比例，更应该进行交联。一般采用间-亚苯基双马来酰胺对天然橡胶部分进行交联，可以显著改善共混物的低温抗冲击性能。

此外，环氧化程度为 100% 的环氧化天然橡胶，本身也是一种用天然橡胶制备的热塑性天然橡胶弹性体。其玻璃化转变温度为 20℃，可以进行铸模硫化。

5.1.9 解聚天然橡胶

解聚天然橡胶的提出主要是希望能通过复分解解聚反应从废旧不饱和橡胶产品中回收异戊二烯单体。而研究发现杂质以及橡胶中的填充剂对解聚反应有很大的影响，所以没有实际意义。但是，对天然橡胶生胶进行解聚，却比较成功。

常用的方法是采用塑解剂如五氯酚或活性二硫代二甲苯甲酰胺，在密炼机中经过长时间的混炼使天然橡胶解聚。将硝基苯加入天然橡胶中，并采用阳光照射，也可以得到解聚天然橡胶。但是，在 350～380℃减压条件下，将颗粒橡胶样品均匀地加热 40 min，不用任何塑解剂也能得到解聚天然橡胶。

此外，直接在天然橡胶胶乳中加入苯肼，与空气中的氧作用，使天然橡胶氧化，或加入过氧化氢，在紫外光照射下，也可以使天然橡胶解聚。

解聚天然橡胶是一种蜂蜜状的黏滞液体（故又称为液体橡胶）。通过热降解所得到的解聚橡胶，化学结构明显不同于天然橡胶的结构；但是，在切应力作用下，通过化学反应得到的解聚天然橡胶保持天然橡胶原来的构型。

解聚天然橡胶可用于密封剂、黏合剂、火箭推进剂的生产，特别适合通过铸模方式生产各种橡胶制品。

还可以对天然橡胶进行热裂解，主要的热裂解产物是异戊二烯二聚物（产率 96%）、少量的异戊二烯单体及其他产物。异戊二烯二聚物可用于香水制造业。而通过 Friedel-Craft 反应，可以使异戊二烯二聚物进一步聚合，所得到的聚合物常用于制造压敏黏合剂、热溶剂以及橡胶增胶剂。有人提出对废弃的天然橡胶制品以及硫化天然橡胶废料进行热解聚，从而回收异戊二烯二聚物，制备萜烯树脂，或进一步解聚为异戊二烯单体，再进行聚合。

5.1.10 甲基丙烯酸甲酯接枝天然橡胶

乙烯类单体与天然橡胶接枝共聚是改善天然橡胶的专用性能，扩大天然橡胶用途的有效手段之一。采用不同的单体对天然橡胶进行接枝改性，可得到不同用途的产品，其中研究得比较多的是将甲基丙烯酸甲酯与天然橡胶进行接枝共聚，制备甲基丙烯酸甲酯接枝天然橡胶（简称天甲胶）。甲基丙烯酸甲酯在天然橡胶分子链上的接枝可以采用天然橡胶干胶，直接在塑炼机上进行；也可采用有机溶剂将天然橡胶溶涨（或溶解），再加入甲基丙烯酸甲酯（或直接用甲基丙烯酸甲酯将天然橡胶溶涨），然后进行引发接枝；还可采用天然橡胶胶乳直接与甲基丙烯酸甲酯进行接枝共聚。接枝反应所采用的引发剂种类很多，包括自由基型引发体系、氧化还原引发体系、光引发体系、辐射引发等。采用不同的引发体系，或不同的反应介质，产生自由基的方式不同，反应速率也不同。

通过化学反应产生自由基的引发体系分为：通过氧化还原反应产生自由基的氧化还原引发体系，如过氧化氢/硫代硫酸钠、溴酸钾/硫脲、高锰酸钾/抗坏血酸（维生素 C）等；在热或光的作用下裂解直接产生自由基的过氧化物引发体系，如叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧化叔丁基、过氧化苯甲酰、偶氮异丁腈等；通过不同价态金属离子之间电子的跃迁产生自由基的离子引发体系，如 DMA/Cu^{2+}、Mn^{3+} 的乙酰丙酮络合物、过硫酸钾/Ag^{+}、V^{5+}、Ce^{4+} 等。

一般氧化还原和离子引发体系具有以下特点：①随着单体浓度、引发剂浓度、反应温度的提高以及反应时间的延长，接枝率显著提高。但这些影响因素改变都有一极限值，在此极限值之后再提高反应温度、引发剂浓度、单体浓度，接枝率反而下降；②反应动力学类似；③硫酸铜或硫酸对接枝反应有影响。



将甲基丙烯酸甲酯乳化，加入天然橡胶胶乳中，稳定后用钴（^{60}Co）产生的γ射线照射，能引发甲基丙烯酸甲酯与天然橡胶的接枝。随着辐射剂量的增加，甲基丙烯酸甲酯接枝转化率线性升高。甲基丙烯酸甲酯浓度的提高，转化率也提高。甲基丙烯酸甲酯与天然橡胶接枝所需辐射剂量比甲基丙烯酸甲酯本体聚合所需的辐射剂量大。

辐射引发接枝共聚具有以下特点：①温度对接枝反应无明显影响；②物理性能变化不大；③反应过程 pH 变化不明显；④加入活化剂如 CCl_4 能提高辐射接枝效率；⑤由于接枝反应主要在橡胶粒子内部进行，接枝产物成膜性好；⑥所得天甲胶及其制品易降解，有利于生态环境保护。

将天然橡胶胶乳稳定后，加入甲基丙烯酸甲酯与光敏剂（如二苯己二酮、苯偶姻、茴香偶姻、1-氯蒽醌、二硝基联苯酰以及溴-喹啉光电转移络合物等）的乳化液，进行光照，可以引发甲基丙烯酸甲酯与天然橡胶的接枝共聚。光敏剂中引发接枝效果最好的是1-氯蒽醌。由于胶乳不透明，并且未纯化的胶乳（可能为类胡萝卜素）强烈吸收短波光，使得光引发反应较复杂。并非所吸收的光都用于自由基的产生，也并非光敏剂浓度越高产生的自由基越多。搅拌是影响光敏剂引发接枝反应的关键因素，充分搅拌能确保吸光量。随反应温度的提高，光引发接枝反应的接枝转化率显著升高。

在苯溶液中用溴-喹啉电荷转移络合物作为光引发剂，甲基丙烯酸甲酯为单体，在35℃用可见光照射，能使聚甲基丙烯酸甲酯链接枝在天然橡胶主链上，但是，橡胶早期光降解会导致接枝效率降低。

另外，将甲基丙烯酸甲酯单体加入到天然橡胶薄片中，可在氮气保护下塑炼，利用剪切产生的自由基使天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯接枝。50℃时，在30 min内接枝率可达到95%以上。接枝反应有一诱导期，随后接枝反应快速进行，动力学曲线呈S型。单体用量越大，诱导时间越长。添加1%的过氧化苯甲酰或偶氮异丁腈能缩短诱导时间，但不能提高接枝效率。

天甲胶的制备反应还可按照反应介质分为有机溶剂、水介质（包括新鲜胶乳）以及无介质等三种情形。

采用苯、甲苯、甲乙酮等有机溶剂将天然橡胶干胶溶解或溶涨，加入单体，再进行引发接枝，各种类型的引发体系均可采用。优点是接枝反应易控制，产物性能好。缺点是溶剂多有毒，后处理困难，成本高，并且反应受所用溶剂的极性影响较明显。

单体乳化后加入天然胶乳中，可以直接在胶乳状态进行接枝反应。如果引发剂不是水溶性的，要乳化才能加入胶乳中。优点是简便，经济，无污染。缺点是反应不均匀，所得天甲胶的成膜性差。

将天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯一起塑炼，可由引发剂裂解产生自由基或在剪切应力作用下直接产生自由基，引发天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚。如在80~95℃时，将甲基丙烯酸甲酯与天然橡胶塑炼，加入引发剂（过氧化氢），使甲基丙烯酸甲酯与天然橡胶在干胶状态接枝共聚。甲基丙烯酸甲酯在塑炼胶里的聚合率随橡胶中过氧化氢浓度增加而增加。有人提出不用引发剂也能使甲基丙烯酸甲酯与天然橡胶接枝共聚。

甲基丙烯酸甲酯接枝天然橡胶所得到的实际上是聚甲基丙烯酸甲酯、天然橡胶与天甲胶的混合物。采用苯/石油醚及丙酮将样品分步溶解，再用甲醇等分步沉淀，得到纯的天甲胶。用黏度法测定接枝及未接枝聚甲基丙烯酸甲酯的分子量，发现未接枝聚甲基丙烯酸甲酯的分子链比接枝的聚甲基丙烯酸甲酯的分子链长。

天甲胶具有较高的定伸应力和硬度，优良的耐磨性、耐老化性能、黏合性及较好的可填充性能。随着天甲胶中甲基丙烯酸甲酯含量增加，这些性能逐步提高。

辐射接枝所得天甲胶的物理性能较好。化学引发，可能发生天然橡胶分子链降解，所得到的天甲胶的物理性能较差。

天甲胶的成膜性和加工性能较差，高速长时间混炼可以改善加工性能。但由于混炼过程分子链断裂，必然导致天甲胶的力学性能下降。

将刚性的聚甲基丙烯酸甲酯分子链接枝到柔性的天然橡胶分子链上，使天甲胶具有自补强作用，是制备汽车用硬质橡胶制品的理想材料。目前，天甲胶主要用作强力黏合剂，黏合天然橡胶与聚氯乙烯。利用天甲胶既有极性的聚甲基丙烯酸甲酯分子链，又有非极性的天然橡胶分子链这一结构特点，将天甲胶应用于增韧环氧树脂和 PVC 等，冲击强度明显提高。将甲基丙烯酸甲酯与天然橡胶通过乳液聚合形成“核-壳”粒子，可以作为增韧剂使聚苯乙烯得到补强。聚甲基丙烯酸甲酯壳层比疏水性聚苯乙烯壳层更易通过乳液聚合制得，故聚甲基丙烯酸甲酯壳层更为优越。

在天然橡胶胶乳中加入天甲胶可提高天然橡胶的拉伸强度、300%定伸应力、耐老化性、耐溶剂以及抗撕裂性。在天然橡胶胶乳胶丝生产中添加一定的天甲胶可提高胶丝的模量。在手套等浸渍制品生产中，常常加入一定量的天甲胶，以改善胶膜的抗撕裂性和抗穿刺性，并且不会导致配合胶乳的黏度增加，也不会改变胶膜硫化时间。同样用量时，天甲胶的补强效果比羧基丁腈、羧基丁苯、聚苯乙烯的效果好。

5.2 特种天然橡胶

5.2.1 黏度固定橡胶

向橡胶中加入羟胺类试剂，通过羟胺与橡胶分子链上的醛基作用，使醛基钝化，抑制生胶贮存硬化，保持生胶的黏度在一个稳定的范围内，即可得到黏度固定橡胶。由于橡胶树品系、树龄的差异，以及盐酸羟胺用量不同，所制成的生胶的黏度有所不同，其中将门尼黏度控制在60±5或50±5的范围，所得到的黏度固定橡胶又叫做恒黏橡胶和低黏橡胶（见表4.1-106）。

1）恒黏橡胶　在胶乳中加入相当于干胶质量0.4%的中性盐酸羟胺或中性硫酸氨基脲等，搅拌均匀后，加酸凝固、压片、造粒、干燥，即得门尼黏度为60±5的生胶。另外，将湿的颗粒橡胶除去表面多余的水分，浸入1.2%的盐酸氨基脲溶液，浸泡1~2 min，取出胶粒胶，滤掉溶液，在110℃干燥，也可得到恒黏橡胶。

2）低黏橡胶　制造方法类似于恒黏橡胶，只不过在加入羟胺类试剂的同时，加入4份环烷油作为增塑剂。低黏橡胶的门尼黏度为50±5。

表4.1-106　固定黏度橡胶的品种及黏度范围

恒黏系列	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	低黏系列	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$
CV50	45~55	LV45	40~50
CV55	50~60	LV	45~55
CV	55~65	LV55	50~60
CV65	60~70	LV60	55~65
CV70	65~75	LV65	60~70

5.2.2 易操作橡胶

易操作橡胶是将一部分硫化胶乳与新鲜胶乳混合，经过凝固、压片或造粒、干燥而制成。当这种橡胶在塑炼时，部



分分子间交联键在剪切应力的作用下被切断而生成短支链。因此，这种混炼胶具有优良的压出和压延性能。制造压出制品时，膨胀收缩性较小，特别适合于形状复杂、尺寸要求比较精确的制品的生产。制品的表面比较光滑，压出速率较快。

易操作橡胶的制备过程如下，先将硫化配合剂（表 4.1-107）研磨 48 h，制得硫化分散体。称取一定量的新鲜胶乳（氨含量 0.3%），按照胶乳的干胶量的 8.2% 加入硫化分散剂，待搅拌均匀后，通入蒸汽，使胶乳的温度升高到 66℃，并保温 2 h，取出少量胶乳，滴加数滴甲酸，形成细粉状凝块，但用少许水可使其重新分散，表示反应完全。可将胶乳冷却备用。

称取一定量的硫化胶乳，稀释至 12.5%，与新鲜胶乳按 1:4（总固体）混合均匀后，加入甲酸凝固，清洗、干燥即可。可根据具体要求，采用不同的比例进行混合，甚至也可选用一定量的合成胶乳。

表 4.1-107　硫化分散体

组分	用量/%
硫黄	22.4
氧化锌	9.1
促进剂 ZDC	2.4
促进剂 M	4.8
分散剂 LR	0.1
水	59.1

5.2.3 纯化天然橡胶

纯化天然橡胶就是在制胶过程尽量除去胶乳中的蛋白质和其他非橡胶组分。纯化天然橡胶的主要目的是为了降低橡胶制品的吸水性，提高电绝缘性。因此，纯化天然橡胶是制备绝缘手套、胶靴、地下或海底电缆的主要材料。由于蛋白质含量有所减少，而电绝缘性能有所提高，因此，过去有人将纯化天然橡胶叫做脱蛋白天然橡胶，或耐电橡胶。实际上，脱蛋白橡胶（或低蛋白橡胶）主要是指通过蛋白酶水解可溶性蛋白质所制成的一种特种天然橡胶，与纯化天然橡胶有一定的差异。

将新鲜胶乳经过连续 3 次离心浓缩，就可以得到纯化胶乳，3 次离心浓缩胶乳的组成见表 4.1-108。

表 4.1-108　新鲜天然胶乳 3 次离心后的组成

组分	1 次离心	2 次离心	3 次离心
总固体/%	59.54	58.39	58.82
总固体与干胶含量之差/%	1.68	0.56	0.15
水溶物/%	0.33	0.18	0.16
丙酮萃取物/%	3.24	2.39	2.18
氮含量/%	0.40	0.24	0.19
灰分/%	0.36	0.15	0.09

在新鲜胶乳中加入表面活性剂如磺化蓖麻油或油酸等，可除去更多的非橡胶组分。将天然橡胶胶乳反复离心 6 次，得到高纯天然橡胶，可用于人体器官修复，但没有后续报道。纯化后的天然橡胶对酸非常敏感，容易发生局部凝固，并且在凝块中包裹酸液，引起橡胶老化。因此，凝固纯化天然橡胶时，首先将胶乳稀释到 5%，加入适量的抗氧剂，用硅氟化钠溶液进行胶凝，用量为干胶的 1.2% ~ 1.5%，静置数小时后压片或造粒，低温干燥。

脱蛋白橡胶的提出，主要是针对医用或家用乳胶制品对人体（主要是西方白种人）有致敏性。经过研究将致敏源归结为可溶性蛋白质。为此，脱蛋白天然橡胶的制备主要采用蛋白酶（如胰蛋白酶）水解可溶性蛋白质；同时，尽量保留天然橡胶胶乳原有的特点，以便采用原有的生产工艺生产乳胶制品。采用脱蛋白胶乳生产的医疗卫生制品对人体的致敏作用很小或几乎没有致敏作用。取一定量的天然橡胶胶乳，分别加入 0.5% 的氢氧化钾、月桂酸铵等，加入 (2 ~ 5) × 10^4 U/kg 胶乳的胰蛋白酶，在 30℃消化 24 h，离心后即可得到脱蛋白天然胶乳。

5.2.4 散粒天然橡胶

散粒天然橡胶又叫自由流动天然橡胶（free-flowing natural rubber crumbs），是鉴于块状天然橡胶切割不便所提出的。散粒天然橡胶在混炼时可以自动进料，混炼周期短，节省能量；与配合剂混合特别均匀。但缺点是制作成本以及包装运输成本较高。共有两种产品，一种是粒子直径约 0.5 ~ 2 mm 的粉末天然橡胶，一种是粒子直径约 1 ~ 10 mm 的细粒天然橡胶。

粉末橡胶（powder rubber）是将胶乳通过喷雾干燥法制造的一种特种天然橡胶。首先在新鲜胶乳中加入膏化剂藻酸铵，膏化 72 h 后得到总固体含量为 55% 的膏化浓缩胶乳。将膏化浓缩胶乳通过喷雾干燥塔分散成雾状粒子，与干燥塔底部混有二氧化硅粉末的 200℃的热空气相遇，胶乳即干燥成细小的颗粒。再加入干胶质量 10% 的二氧化硅，一起粉碎即得粉末橡胶。一种标准型粉末天然橡胶的门尼黏度为 70 ± 5。

细粒天然橡胶是将离心浓缩胶乳加水稀释至干胶含量 30%，然后加入 1% 的酪蛋白，加入絮凝剂硫酸铝，轻轻搅拌至絮凝，静置，待水分除去后用尼龙布滤出胶粒。用二氧化硅做隔离剂，与湿胶粒混合均匀后，放入转鼓干燥器中以 60 ~ 70℃的热风干燥即可。

5.2.5 轮胎专用橡胶

轮胎专用橡胶是在 30%（干胶质量分数）的胶乳、30% 的未熏烟片胶、30% 的橡胶园杂胶中，加入 10% 的芳烃油或环烷油作为增塑剂，共同掺混而制备的一种特种天然橡胶。具有门尼黏度低，储存硬化速率缓慢，结晶速率低，硫化胶的性能与相同比例掺混胶料硫化胶的性能一致等特点。轮胎专用胶生胶性能见表 4.1-109。

表 4.1-109　轮胎专用胶的性能

性能	轮胎胶	对照样（未加塑化油）
门尼黏度	62	73
华莱士塑性初值	32.0	39.0
塑性保持率	84	82
加速储存硬化	6.5	12.5
杂质含量/%	0.04	0.04
硫化指数	0.59	0.64
丙酮萃取物/%	12.4	3.4

5.2.6 充油天然橡胶

充油天然橡胶所填充的油减弱了橡胶分子链之间的作用力，增加了分子的热运动和分子间相对移动，使橡胶的硬度降低，容易混炼，混炼胶质量均匀。充油天然橡胶的主要特点是提高天然橡胶的操作性能和改善其抗滑性能。用充油天然橡胶制作的轮胎在冰雪路面行驶不需加防滑钉或戴防滑



链，而且耐磨性能好，减少了胎面花纹崩裂的情况。充油天然橡胶选用环烷烃油和芳烃油，其特性见表4.1-110。

表4.1-110 环烷烃油和芳烃油的特性

性质	环烷烃油	芳烃油
相对密度	0.904 0	0.999 5
运动黏度/mPa·s 37.7℃	547	1 079
100.0℃	32	20
硫含量/%	1.64	5.07
倾点/℃	9.4	26.6
苯胺点/℃	119.5	43.0
残碳/%	0.41	0.66
闪点/℃	260	285
折射率（20℃）	1.500	1.564

充油方法分为湿法和干法两种。湿法充油首先将油类按照油:水:油酸:氨水=100:40:0.5:0.1的比例配合，分散乳化，再用水稀释一倍，加入胶乳，搅拌均匀后，加酸至pH值为4.8~4.9，使胶乳/油混合体凝固，压片或造粒，干燥即可。

干法充油是将油预热至90~100℃，按用量均匀地喷洒在刚烘干但温度仍然比较高的颗粒橡胶的表面，表面颗粒立即吸收填充油。同时，采用一种叶式挤压机挤压橡胶，使油在橡胶中均匀分布。表4.1-111列出了几种充油天然橡胶的基本组成和硫化胶的性能。

表4.1-111 部分充油天然橡胶的基本组成与硫化胶的性能

项目	颗粒胶/松节油	天然橡胶/10号机油	天然橡胶/大庆三线脱蜡油	天然橡胶/大庆三线残渣
充油量/%	4	25	25	25
耐磨炉黑/%	48	48	48	48
槽黑/%	—	8	8	8
配合胶含胶量/%	61	44.5	44.5	44.5
95%交联时间/min	24	26	27	26
硬度	70	67	68	68
300%定伸应力/MPa	14.4	14.9	13.0	12.3
抗拉强度/MPa	29.4	22.3	22.2	22.5
扯断伸长率/%	553	489	513	518
老化系数（100℃，24 h）	0.60	0.59	0.64	0.69
撕裂强度/kN·m^{-1}	127.5	88.3	94.1	94.8
磨耗/cm^3·(40 m)$^{-1}$	0.070	0.045	0.054	0.061
扯断永久变形/%	18.4	21.6	20.7	22.3
压缩温升/℃	50.9	49.7	53.1	57.6

5.2.7 炭黑母炼胶

炭黑母炼胶主要是将炭黑分散体均匀分散在胶乳中，共沉淀后形成的一种特种天然橡胶。由于炭黑已经均匀地分散在橡胶中，节省了橡胶加工时的混炼时间和劳动力，降低了成本；同时又避免了混炼时炭黑的飞扬，减少炭黑对车间的污染，改善了车间的工作条件和卫生状况。由于炭黑与橡胶充分接触，均匀分散，使得炭黑对天然橡胶的补强效果更明显。炭黑母炼胶的力学性能比直接将炭黑通过共混分散在橡胶中得到的混炼胶的力学性能要好。

制备炭黑母炼胶时，首先将炭黑用水湿润，炭黑的含量控制在2.5%~4%，然后将炭黑与水一起高速搅拌进行分散，均匀后与胶乳（稀释到干胶含量20%）充分混合，用硫酸凝固、漂洗、干燥即可。表4.1-112是炭黑母炼胶与炭黑/橡胶干法混炼胶硫化后的力学性能对比。

表4.1-112 炭黑母炼胶与炭黑/橡胶干法混炼胶性能对比

胶料	炭黑母炼胶	炭黑混炼胶
硬度（邵氏A）	66	68
300%定伸应力/MPa	6.7	10.8
500%定伸应力/MPa	22.7	24.9
拉伸强度/MPa	38.5	32.4
扯断伸长率/%	672	596
撕裂强度/kN·m^{-1}	181.4	152.0
磨耗/cm^3·(40 m)$^{-1}$	0.082 3	0.099 2
老化系数（100℃，24 h）	0.478	0.423

5.2.8 黏土母炼胶

由于炭黑比较贵，人们一直希望采用来源丰富、价格便宜并且又有一定补强效果的填充材料代替炭黑。法国橡胶研究所在越南研究了采用当地红泥黏土代替炭黑制作黏土/天然橡胶母炼胶。中国热带农业科学研究院也研究开发了利用雷州半岛丰富的红泥黏土资源制备黏土/天然橡胶母炼胶。黏土/天然橡胶母炼胶主要用于力车外胎的生产。

制备方法是首先将黏土在水中浸泡、搅拌、静置，取上层比较细小的黏土按一定比例加入新鲜胶乳中，分散均匀后加酸使黏土与天然橡胶共沉淀，经过浸泡、压片、干燥即可。由于红泥黏土中含有一定量的过渡金属离子（如铜、锰等），容易引起母炼胶老化，常常加入一些金属络合剂如对苯二胺等，以延缓母炼胶的老化。

黏土母炼胶硫化胶的一些力学性能与炭黑母炼胶相当，但热滞后现象和压缩生热却比炭黑母炼胶低。表4.1-113列出了黏土母炼胶硫化胶的力学性能，同时列出了相同比例的黏土/天然橡胶干法混炼胶硫化后的力学性能。

表4.1-113 黏土母炼胶硫化胶的性能

性能	母炼胶（黏土/天然橡胶）		黏土/天然橡胶干法混炼	
	50/100	100/100	50/100	100/100
拉伸强度/MPa	27.9	25.5	21	19
300%定伸应力/MPa	8.3	10.3	4.1	4.9
撕裂强度/kN·m^{-1}	83.4	103.0	34.3	34.5

5.2.9 胶清橡胶

离心浓缩天然胶乳时，分离出大量的胶清，其中含有约3%~7%的橡胶烃。将胶清经过凝固、压片或造粒、干燥等工艺步骤所得到的天然橡胶叫胶清橡胶。胶清中橡胶烃粒子比较细小，非橡胶物质（主要是蛋白质、过渡金属离子等）

含量比较高。因此，胶清橡胶中橡胶烃含量只有 80%，硫化速率很快，容易焦烧，抗老化性能差。

在胶清橡胶制备过程中，通常采用胰蛋白酶处理，以降低蛋白质含量。也可使胶清自然凝固以分解蛋白质，然后将所得到的凝块浸泡在饱和的石灰水中，再用稀碱溶液水解，除去蛋白质分解产物，所得到的橡胶干净、颜色较浅，橡胶烃含量、氮含量、硫化速率等与普通 1 级绉片胶相当。同时可通过延长胶清储存时间（大约 60 ~ 70 h），使胶清胶中铜含量进一步降低（低于 8×10^{-6}）。表 4.1-114 是不同方法制造的胶清橡胶与 1 级胶乳白绉片的化学组成。

表 4.1-114　不同方法制造的胶清橡胶与 1 级胶乳白绉片化学组成

项目	普通胶清胶	自然凝固胶清胶	1 级胶乳白绉片
丙酮萃取物/%	5.18	3.02	3
粗蛋白质/%	7.30	1.49	1.6
灰分/%	0.34	0.41	0.27
水分/%	1.50	0.30	0.30
水溶物/%	0.61	0.81	0.88
橡胶烃/%	85.3	94.6	94.5

编写：钟杰平（广东海洋大学）
余和平（华南热带农产品加工设计研究所）
李思东（广东海洋大学）

第2章　合 成 橡 胶

1　丁苯橡胶（SBR）

丁苯橡胶是我国乃至全世界合成橡胶工业中产能及消费量最大的基本胶种。全世界丁苯橡胶年生产能力已超过500万吨，占世界七大基本胶种（包括顺丁橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶）总生产能力的41%。据报道2002年美国有丁苯橡胶装置8套，总生产能力为116.5万吨/年。丁苯橡胶是美国用量最大的合成橡胶，在各种应用中占合成橡胶消费量的40%。

目前，我国丁苯橡胶生产能力已达年产42万吨，其中乳液聚合丁苯橡胶能力为36万吨/年，溶液聚合丁苯橡胶能力为6万吨/年。我国丁苯橡胶近年市场情况见表4.2-1。

表4.2-1　我国近年丁苯橡胶市场情况　万吨

项目	年份			
	1998	1999	2000	2001
国内总产量	24.23	35.45	29.15	42.97
中油公司总产量	13.26	12.90	12.39	12.77
吉林石化产量	9.13	9.00	8.09	8.57
兰州石化产量	4.14	3.90	4.3	4.2
进口量	7.53	14.02	15.08	19.69
出口量	0.068	2.23	1.48	2.85
表观消费量	31.69	47.25	42.74	59.81
国产品市场占有率/%	76.5	75.0	68.2	71.8

进口丁苯橡胶一直冲击着国内市场，我国进口丁苯橡胶以中国台湾省、日本、韩国和俄罗斯产品为主，特别是原产于俄罗斯、韩国和日本的初级形式的丁苯橡胶、初级形式充油丁苯橡胶、其他初级形式丁苯橡胶及羧基丁苯橡胶等进口产品。我国近年丁苯橡胶进口情况见表4.2-2。

表4.2-2　我国近年丁苯橡胶进口情况

国家	项目	年份			
		1998年	1999年	2000年	2001年
日本	数量/万吨	1.42	1.68	1.11	1.09
	占总量比例/%	20.56	13.10	8.17	6.12
韩国	数量/万吨	2.54	3.32	3.37	3.39
	占总量比例/%	36.80	25.83	24.87	19.00
中国台湾省	数量/万吨	0.9	2.17	3.61	6.15
	占总量比例/%	13.05	16.86	26.61	34.47
俄罗斯	数量/万吨	1.17	4.05	4.27	5.57
	占总量比例/%	16.98	31.48	31.48	31.25
合计	数量/万吨	6.03	11.22	12.36	16.20
	占总量比例/%	87.38	87.26	91.14	90.83
总量	数量/万吨	7.53	14.02	15.08	19.69

1.1　合成

1.1.1　乳聚丁苯橡胶的制造

所用单体为丁二烯、苯乙烯。聚合工艺流程见图4.2-1。系由四个基本部分组成，即：①单体储罐与助剂配制；②聚合釜；③单体回收；④凝聚与后处理。

在助剂配制中是将乳化剂、催化剂、调节剂、电解质、反应终止剂等乳液聚合中所需要的助剂配制成水溶液，然后将其与丁二烯、苯乙烯单体一起送入与其相连接的聚合段的聚合釜中，聚合釜一般是若干台串联。聚合时，低温丁苯橡胶的聚合温度是5℃，高温丁苯橡胶是50℃，在这样温度下进行聚合反应，当达到所要求的转化率和门尼黏度后，即终止聚合。低温丁苯橡胶的转化率是60%，高温丁苯橡胶是72%，除去并回收未反应单体后即得到胶乳。然后往胶乳中加入防老剂。制造充油橡胶时，将油做成乳化液后添加进去。这些胶乳通常用酸和盐凝聚，水洗后干燥、成形、包装。

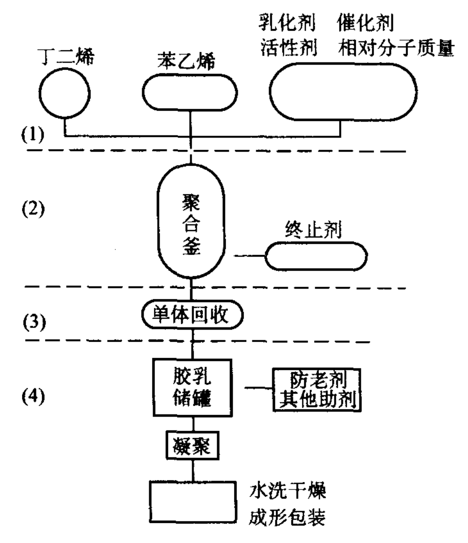


图4.2-1　乳聚丁苯橡胶聚合工艺流程

1.1.2　溶聚丁苯橡胶的制造和分类

溶聚丁苯橡胶是由丁二烯与苯乙烯在有机溶剂中采用有机金属催化剂于溶液状态下进行共聚制得的。依引发体系不同，溶聚丁苯橡胶分为：

① 锂引发体系溶聚丁苯橡胶；
② 二价金属引发体系高反式-1，4-结构溶聚丁苯橡胶；
③ 醇烯引发体系溶聚丁苯橡胶；
④ Ziegler-Natta引发体系溶聚丁苯橡胶。

根据催化剂和聚合条件不同，分为无规型、部分嵌段型和嵌段型三种，后两者都具有热塑性。其苯乙烯单元相对于丁二烯链以无规形式或嵌段形式分布。与乳聚丁苯橡胶相比，其特点在于丁二烯部分的微观结构有所不同。

1.2　结构与性能

1.2.1　乳聚丁苯橡胶的结构与性能

（1）分子链结构

丁苯橡胶的化学结构如图 4.2-2 所示。

$$\left[CH_2-CH=CH-CH_2\right]_x\left[CH_2-\underset{\underset{\underset{CH_2}{\|}}{\underset{CH}{|}}}{CH}\right]_y\left[CH_2-\underset{|}{CH}(C_6H_5)\right]_z$$

图 4.2-2 丁苯橡胶的化学结构

上式并不是共聚物唯一的结构单元。乳聚丁苯橡胶的丁二烯和苯乙烯两种单体链节在共聚物中呈无规分布。丁二烯的加成反应约 80%发生在 1，4 位置，约 20%在 1，2 位置；其中 1，4 位上的链节又有顺式和反式两种构型。所以乳聚丁苯橡胶的大分子内存在如图 4.2-3 所示的不同结构单元。此外，尚有少量的支化和交联结构存在。

共聚物大分子中丁二烯的顺式-1，4 结构、反式-1，4 结构和 1，2 结构的相对含量，取决于聚合温度（见表 4.2-3）。

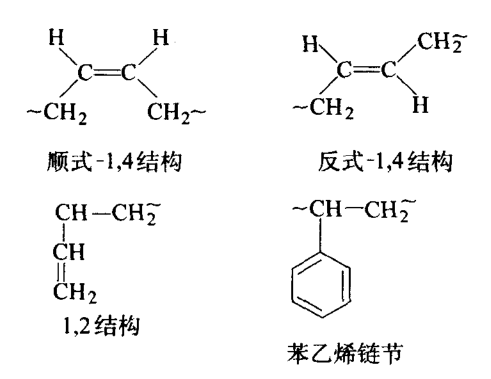


图 4.2-3 乳聚丁苯橡胶分子内的结构单元

表 4.2-3 聚合温度对乳聚丁苯橡胶微观结构的影响

聚合温度/℃	顺式-1,4 结构 /%	反式-1,4 结构 /%	1,2 结构 /%
-33	5.4	80.4	12.7
5	12.3	71.8	15.8
50	18.3	65.3	16.3
70	20.0	63.0	17.3
100	22.5	60.1	17.3

高温共聚丁苯橡胶与低温共聚丁苯橡胶比较，高温共聚橡胶反式结构含量较低，聚合度也较低，凝胶含量较大；低温共聚丁苯橡胶反式结构含量较高，相对分子质量分布较窄，凝胶含量几乎没有，因此，物理性质比高温共聚丁苯橡胶好。

(2) 相对分子质量及其分布

丁苯橡胶的相对分子质量分布、支化及凝胶含量主要受聚合方法和聚合条件的制约。一般乳聚丁苯橡胶中含有 23.5%的苯乙烯，其相对分子质量随聚合情况而异，在 10 万～150 万之间。低温乳聚丁苯橡胶的 Mn 在 8 万～11 万之间，分布指数在 4～6 之间。高温乳聚丁苯橡胶的相对分子质量分布指数达 7.5 或更高。从支化程度和凝胶含量看，高温乳聚高于低温乳聚，而溶聚的很少。

(3) 物理性质

丁苯橡胶是由顺式、反式、1，2 等结构组成的不规则的弹性体，聚集态结构是非结晶的。随结合苯乙烯含量增加，共聚物可以由橡胶变成塑料，T_g 为 90℃。目前最广泛应用的低温乳聚丁苯橡胶的典型结合苯乙烯含量为 23.5%，这相当于 1 mol 的苯乙烯便有 6.3 mol 的丁二烯。随着结合苯乙烯含量的增加，T_g 上升；当结合苯乙烯含量大于 0.5（质量分数）时，T_g 上升迅速。结合苯乙烯含量与 T_g 还有下述经验式：

$$T_g = (-78+128S)/(1-0.5S) \qquad (4.2\text{-}1)$$

式中，S 为结合苯乙烯的质量分数。

随丁苯橡胶中结合苯乙烯含量的增加，其性能变化如下：硬度上升，模量上升，弹性下降；压出收缩率下降，压出制品光滑；耐低温性能下降；在空气中热老化性能变好。此外，随结合苯乙烯含量的增加，溶聚丁苯橡胶的磨耗指数下降，加工性能及抗湿滑性提高，见图 4.2-4。

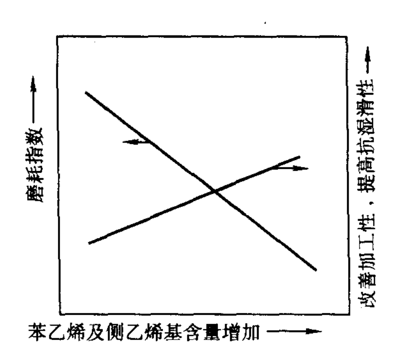


图 4.2-4 苯乙烯及结合乙烯基含量对溶聚丁苯橡胶磨耗指数、抗湿滑性、加工性能的影响

丁苯橡胶是不饱和非极性碳链橡胶，与天然橡胶同属一类。因此，它具有这类橡胶的共性，但也有它自身的特性。与天然橡胶相比较，乳聚丁苯橡胶的物理性能特点如下。

1) 弹性　虽然丁苯橡胶的弹性低于天然橡胶，但在橡胶中仍属较好的。一般含 50 份 HAF 炭黑，传统硫黄硫化体系配方的丁苯-1500 硫化胶的冲击弹性约为 55%。这是由分子的柔性决定的，由玻璃化温度 T_g 可以做出判断，丁苯橡胶的 T_g 比天然橡胶的高 15℃。这说明丁苯橡胶的分子柔性低于天然橡胶，因为丁苯橡胶的分子链上侧基是苯基及乙烯基，它们的摩尔体积大于分子链上有侧甲基的天然橡胶的摩尔体积。由于同样的原因使丁苯橡胶中的大分子链不易内旋转，内旋转位垒因此而增高。

其次，丁苯橡胶的内聚能密度比天然橡胶高，丁苯-1500 的为 297.9～309.2 MJ/m^3，天然橡胶的为 266.2～291.4 MJ/m^3，因此，丁苯橡胶大分子间相互作用力大，分子的旋转运动所受约束力也大。

2) 非自补强橡胶　丁苯橡胶不能结晶，其未补强的硫化胶的抗拉强度、撕裂强度以及生胶的格林强度均远低于天然橡胶，其数据范围见表 4.2-4。

表 4.2-4 丁苯橡胶与天然橡胶的强度对比

性能	丁苯橡胶	天然橡胶
生胶格林强度/MPa	约 0.5	1.4～2.5
纯胶硫化胶拉伸强度/MPa	1.4～3.0	17～25
填充 50 份炭黑硫化胶的拉伸强度/MPa	17～28	25～35
填充 50 份炭黑硫化胶的撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	40～60	90～160

3) 耐磨性　丁苯橡胶的耐磨性始终优于天然橡胶，而顺丁橡胶则具有在苛刻的路面条件下才显示出比丁苯橡胶好的耐磨性能来。一般认为乳聚丁苯橡胶的耐磨性不如溶聚丁



苯橡胶。

4）耐龟裂性能 它的耐起始龟裂性优于天然橡胶，但裂口增长比天然橡胶快。溶聚丁苯橡胶（Cariflex S-1215）耐花纹沟龟裂性能比乳聚的好。

5）抗湿滑性 丁苯橡胶对湿滑路面抓着力比顺丁橡胶大。溶聚丁苯橡胶（Cariflex S-1215）的滚动阻力比乳聚丁苯橡胶低，且对湿滑路面抓着力大于低温乳聚丁苯橡胶。

6）电性能 丁苯橡胶的的电性能与天然橡胶相近。这是因为它们都是非极性二烯类橡胶。

7）低温特性 橡胶在低温时会失去弹性，并冻结固化。同时定伸强度明显增大，由于形变而易于脆化。这种低温特性可由熔点 T_m 和玻璃化温度 T_g 来判断。一般橡胶的脆化温度比玻璃化温度要高，而玻璃化温度仅是大致的标准。丁苯橡胶的玻璃化温度在结合苯乙烯为25%时是-57℃，脆化温度是-46～-45℃；结合苯乙烯为70%的丁苯橡胶的玻璃化温度是18℃。

一般来说，橡胶由于交联而使玻璃化温度上升，耐寒性变差。这是因交联妨碍了橡胶分子的旋转运动，使溶解熵变小，而玻璃化温度上升。同样，配入填充剂也可降低耐寒性，但添加玻璃化温度低的增塑剂，则能提高耐旱性能。

归纳出乳聚丁苯橡胶（结合苯乙烯为23.5%）的物理性质见表4.2-5。

表4.2-5 乳聚丁苯橡胶的物理性质

项目	胶型		
	混炼胶料	纯胶硫化胶	填充50份炭黑的硫化胶
密度/g·cm^{-3}	0.92～0.94	0.98	1.15
体胀系数/10^{-5}K^{-1}	66	66	53
玻璃化温度/℃	-64～-59	-52	-52
比热容(C_p)/μJ·(g·K)$^{-1}$	1.903	1.835	1.504
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	—	0.193～0.248	0.302
燃烧热/J·kg^{-1}	5.67×10^7	—	—
折射率 n_D	1.534 5	—	—
相对介电常数（1 000 Hz）	2.5	2.66	—
介质损耗因数（1 000 Hz）	9×10^{-4}	9×10^{-4}	—

（4）化学性质

丁苯橡胶和天然橡胶一样属不饱和非极性碳链橡胶，所以具有类似的化学反应性，即可用硫黄硫化，不耐老化等共性。丁苯橡胶的反应性略低，这主要是因为丁苯橡胶分子链的侧基为弱吸电子基团，天然橡胶分子链的侧基是推电子基团，前者对于双键及双键的 α-氢的反应性有钝化作用，后者有活化作用；其次，苯基体积较大，对于反应可能有位阻作用，丁苯橡胶中双键浓度比天然橡胶稍低。所以丁苯橡胶的化学反应活性比天然橡胶稍低，表现在硫化速度稍慢，耐老化性比天然橡胶稍好，其使用上限温度大约可以比天然橡胶提高10～20℃。丁苯橡胶的生热与反式结构含量有关，反式结构含量越大，生热也越大。一般丁苯橡胶的生热约为天然橡胶的两倍。

1）溶解度参数（SP） 溶解度参数是表示两种有机物质相容性的指标。丁苯橡胶的溶解度参数见表4.2-6。

表4.2-6 丁苯橡胶的溶解度参数

聚合物 丁苯橡胶（丁二烯/苯乙烯）	SP（平均范围）/$J^{0.5}\cdot m^{-1.5}$
96/4	1.66×10^4
87.5/12.5	1.70×10^4；1.66×10^4～1.76×10^4
85/15	1.74×104
71.5/28.5	1.71×10^4；1.66×10^4～1.75×10^4
60/40	1.78×10^4

溶解度参数相近的物质彼此相容性好，该数值对聚合物并用和黏合剂制造有参考意义。但要注意高结晶性的物质不在此限，虽然有些聚合物不溶于一种单独溶剂，但往往能溶于混合溶剂。此时聚合物与各个溶剂的溶解度参数相差悬殊，但溶剂混合之后，其溶解度参数值发生了变化，而与聚合物的溶解度参数相接近。聚合物和溶剂相溶的必要条件是溶解度参数值之差不大于1.6。

关于相溶性，还有相对分子质量、黏度、化学结构等多种因素，这些要与溶解度参数一起考虑，则更为有效。

2）耐溶剂性 交联橡胶在溶剂中浸泡后会产生溶胀。这种与橡胶耐油性有关的溶胀现象是由于橡胶与溶剂混合后，混合自由能增加所引起的。若这种混合自由能不断增加，最后将导致橡胶溶解。在交联橡胶中的混合自由能为零时，即达到溶胀平衡。设该点上的交联密度为 υ，溶胀前的容积与溶胀后的容积之比为 v，溶剂的摩尔体积为 V，橡胶的密度为 ρ，高分子溶剂相互作用系数为 μ，则能得出Flory公式如下：

$$\upsilon=\frac{\ln(1-v)+v+\mu v^2}{V\rho\left(v-\frac{1}{3}-v/2\right)(1-2M_c/M)} \quad (4.2\text{-}2)$$

式中，M_c 是交联点间相对分子质量；M 是交联前的橡胶相对分子质量。这个公式说明，溶胀系随橡胶交联密度 υ 的增大而减小，因而可用其很好地求得交联密度。

μ 与SP有如下关系：

$$\mu=\mu_s+V\{[SP]_1-[SP]_2\}^2/RT$$

式中，μ_s 是与温度无关的熵；第2项是能项。

表4.2-7是丁苯橡胶和各种溶剂的相互作用参数。

表4.2-7 丁苯橡胶和各种溶剂的相互作用参数

溶剂	丁苯橡胶（丁二烯/苯乙烯）			
	96/4	87.5/12.5	71.5/28.5	76.5/23.5
正戊烷	0.649	0.721	0.729	
正己烷	0.575	0.639	0.656	
正庚烷	0.533	0.582	0.589	0.46
2,2,4-三甲基戊烷	0.679	0.790	0.789	
环己烷	0.465	0.489	0.482	
苯	0.446	0.442	0.398	0.37
三溴甲烷	0.418	0.411	0.369	
二氯甲烷	0.508	0.504	0.474	
三氯甲烷	0.390	0.401	0.373	
溴乙烷	0.490	0.486	0.466	
1，2-二溴乙烷	0.539	0.532	0.497	
吡啶	0.594	0.558	0.535	
二氧杂环己烷	0.606	0.593	0.538	
乙腈	2.27	2.30	2.04	



表 4.2-8　丁苯橡胶纯胶配合的耐溶剂性

溶剂	温度/℃	饱和吸收量/%	1 h的吸收量/%	μ
苯	30	407	206	0.32
	50	399	258	0.32
	70	400	304	0.33
甲苯	30	413	214	0.26
	50	399	261	0.28
	70	378	289	0.31
氯苯	30	552	248	0.24
	50	541	305	0.25
	70	514	340	0.28
硝基苯	30	212	45.5	0.59
	50	237	69.2	0.56
	70	257	105.4	0.53
甲酚	30	50	5.9	0.96
	50	70	15	0.84
	70	9.4	32	0.75
丙酮	30	23	24.5	1.15
	50	26	25.8	1.14

表 4.2-9　丁苯橡胶纯胶配合的耐油性

油	温度/℃	饱和吸收量/%	一定时间后的吸收量/%		μ
			1 h	24 h	
ASTM No.1	30	35	—	6	0.95
	50	48	—	13	0.82
	70	53	—	25	0.78
	100	59	8.9	43	0.73
	130	分解	1.8	74	—
ASTM No.2	30	120	—	13	0.47
	50	130	—	27	0.43
	70	135	—	54	0.42
	100	134	18	105	0.42
	130	168	37	152	0.30
ASTM No.3	30	197	—	50	0.46
	50	205	—	85	0.44
	70	204	—	153	0.44
	100	215	35.8	291	0.43
	130	分解	84.4	343	—
变压器油	30	178	—	69	0.31
	50	182	—	113	0.33
	70	184	—	204	0.33
	100	202	51.9	193	0.28
	130	分解	105	—	—



续表 4.2-9

油	温度/℃	饱和吸收量/%	一定时间后的吸收量/%		μ
			1 h	24 h	
机器油	30	120	—	24	0.51
	50	131	—	50	0.48
	70	分解	—	83	—
	100	110	25	128	0.53
	130	分解	54	—	—

表 4.2-8、4.2-9 列举了丁苯橡胶的耐溶剂、耐油性能。

橡胶的耐溶剂性由溶剂-橡胶间的极性比较及交联密度所决定。在一定交联密度下，溶剂与橡胶间极性相差越大，耐溶剂性就越好。因此，提高交联密度或将极性化合物接到丁苯橡胶上，都有提高耐油性作用。

(5) 加工性能

制造橡胶制品需将聚合物与填充剂、软化剂、硫化剂等多种配合剂进行混炼及硫化。聚合物与配合剂混炼之前，需单独进行塑炼。使用天然橡胶时，塑炼是一项非常重要的操作。丁苯橡胶在聚合过程中可以控制相对分子质量，因而不需塑炼。随塑炼时间延长，天然橡胶的可塑度迅速降低。丁苯橡胶即使塑炼时间和温度有所变化，其可塑度变化也不像天然橡胶那样明显。

丁苯橡胶由于塑炼平均相对分子质量降低的趋向有以下几点

1) 平均相对分子质量随塑炼降低到一定值后，即有停止趋势。

2) 在同样塑炼条件和薄通次数下，生胶的相对分子质量大时，塑炼胶的相对分子质量降低明显。

3) 若长时间塑炼时，当达到同一平均相对分子质量时，即有停止的趋势，而与未塑炼胶料的相对分子质量大小无关。

4) 塑炼使相对分子质量降低的程度，近似于塑炼时间的单一指数函数。

由于丁苯橡胶在塑炼时可塑度变化不大，因此一般不用塑炼。

影响丁苯橡胶加工性能的因素是1，2结构，顺式和反式比例，另外平均相对分子质量与其分布状态也很重要。例如高温丁苯橡胶与具有相同相对分子质量的低温丁苯橡胶比较，在其相对分子质量分布图中，高相对分子质量级分多时，其加工性能差。反之，低相对分子质量级分多时，加工性就好。

丁苯橡胶收缩性虽大，但只要配分与加工操作适当，即使压延或压出作业也不困难。丁苯橡胶的黏性虽比天然橡胶差，但对贴合作业影响不大，凝胶问题也可以通过配方加以补救。

关于丁苯橡胶的相对分子质量和硫化胶物性的关系，Yanko进行了详细研究。平均相对分子质量 M_w 约在 3×10^4 以上能进行硫化，在这以下则不能硫化，只起增量剂或加工助剂作用。相对分子质量达到 4×10^5 前，抗张强度成直线增加，超过之后则为平坦曲线。相对分子质量在 2×10^5 以前，伸长率随相对分子质量的增加而增大，但以 3×10^5 为顶点，之后便成下降曲线。当相对分子质量达到 6×10^5 以前，300%定伸强度迅速上升，超过该值以后则变化很小。硫化后的硬度几乎与相对分子质量无关，呈一定值。丁苯橡胶1 500的平均相对分子质量Mn约为 10^5，M_w 是 $(2\sim10)\times10^5$。平均相对分子质量的大小以及相对分子质量分布不同，



对橡胶加工性能与制品强度等均有很大影响。

1.2.2 溶聚丁苯橡胶的结构与性能

溶聚丁苯橡胶（无规）M_w 为20多万，分布指数1.5~2之间。溶聚丁苯橡胶根据催化剂和聚合条件不同，分为无规型、部分嵌段型和嵌段型三种，后两者都具有热塑性。其苯乙烯单元相对于丁二烯链以无规形式或嵌段形式分布。与乳聚丁苯橡胶相比，其特点在于丁二烯部分的微观结构有所不同。

1）无规型溶聚丁苯橡胶　无规型溶聚丁苯橡胶在聚合过程中，苯乙烯与丁二烯的排列是任意的，没有一定规律。如以B表示丁二烯分子，S表示苯乙烯分子，聚合物的分子排列可表示为：

······BBBSBBSSBBBBSSBBBSSBB······

与乳聚丁苯橡胶相比，溶聚丁苯橡胶的橡胶烃含量较高（达98%），支链少，相对分子质量分布较窄。其基本性质见表4.2-10。

表4.2-10　无规型溶聚丁苯橡胶的基本性质

聚合物类型	无规型18①	无规型25②	丁苯胶1500
催化剂	烷基锂	烷基锂	自由基
介质	溶液	溶液	乳化液
相对分子质量分布	较窄	较窄	较宽
苯乙烯含量/%	18	25	25
微结构			
顺式-1,4结构含量/%	33	34.5	10
反式-1,4结构含量/%	58	53	70
乙烯基含量/%	9	12.5	20
弹回率/%			
23℃	42	33	31
100℃	62	61	54
弹性模量指数（表示脆性）	-55℃	-42℃	-39℃

① 苯乙烯含量为18质量份。
② 苯乙烯含量为25质量份。

无规型溶聚丁苯橡胶的相对分子质量分布较窄，适于填充大量油和炭黑；除硫化胶有较高的弹性外，低温性能较好，永久变形较小，而耐磨性、抗张强度和定伸强度则与低温共聚丁苯橡胶相似。溶聚丁苯橡胶与天然橡胶、乳聚丁苯橡胶物理力学性能比较见表4.2-11。

表4.2-11　溶聚丁苯橡胶与其他橡胶物理力学性能比较

项目	无规型18	无规型25	天然橡胶	丁苯1502
混炼胶门尼黏度（$ML_{1+4}^{100℃}$）	64	66	37	53
门尼焦烧时间（t_5）/min	35	36	26	33
硬度（邵氏A）	62	62	64	61
300%定伸/MPa	10.49	9.51	13.82	10.39
拉伸强度/MPa	20.09	21.07	28.42	24.30
伸长率/%	480	500	530	560
室温撕裂强度/$N\cdot m^{-1}$	5.19×10^4	5.68×10^4	10.00×10^4	5.29×10^4
100℃	38	38	77	38
永久变形/%	2	4	11	6
磨耗（pico法）	115	100	97	100
弹回率/%				
室温	65	58	60	53
70℃	71	69	69	65
生热/℃	15	15	10	16
低温性能(盖曼)/℃	-52	-34	-41	-30
永久压缩变形/%	23	28	26	22

注：配方为生胶100，硫黄2.6，促进剂CZ0.5，氧化锌5，硬脂酸2，防老剂C*1，防老剂D1，芳香油5，高耐磨炉黑45，硫化条件为天然胶141℃、20 min；其他橡胶141℃、30 min。

2）嵌段型溶聚丁苯橡胶　此种橡胶有两种聚合形态，一种是部分嵌段溶聚丁苯橡胶，另一种是对称嵌段溶聚丁苯橡胶。部分嵌段溶聚丁苯橡胶系苯乙烯与丁二烯在共聚过程中，各自形成一定长度的链段，其分子结构排列可表示为：

······SSBBBBBBSSSSBBBSSSBB······

苯乙烯是不均匀分布的，链段含有苯乙烯块。部分嵌段溶聚丁苯橡胶为单色块状聚合物，灰分含量低，密度约0.93。由于其中存在橡胶块型结构，生胶有相当大的热塑性，并在66℃附近有一软化点，但无明显的玻璃化转变点。

部分嵌段溶聚丁苯橡胶吸水性低，杂质少，绝缘性能、低温性能良好；但发热和永久变形较大、抗张强度低，高温时更显著。硫化胶的定伸强度高，硬度较高，但老化后抗张强度保持率好。

对称嵌段溶聚丁苯橡胶是一种热塑性高聚物，是聚苯乙烯和聚丁二烯各自形成一定长度链段，组成"聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯"的嵌段聚合物，可表示成：

······SSSBBBBBSSSBBBBBSSS······

这种聚合物是以苯乙烯链段部分嵌入弹性体丁二烯链段中，苯乙烯的链段约30 nm，相对分子质量约为8 000~160 000，比一般丁苯橡胶低得多。

热塑丁苯橡胶与一般丁苯橡胶（1500）比较，具有较高的抗张强度，有较大的伸长率、弹性，较好的低温性能和耐磨性能，它兼有橡胶和塑料的优点，不需硫化，但耐热、耐溶剂性较差。热塑丁苯橡胶有两个明显的转变点-70℃和90℃左右。其物理性能受两个因素的影响：一是温度的影响，在-70~90℃之间，聚合物呈橡胶状。当温度在90~100℃时，聚合物中的苯乙烯软化呈现热塑性，流动性增大。冷却后，聚苯乙烯再度形成网状结构，恢复橡胶状弹性。二是丁二烯与苯乙烯的比例，当苯乙烯含量过高时，呈塑料；苯乙烯含量降低时，弹性逐渐增加，但强度随苯乙烯含量的减少而降低。

3）醇烯橡胶　醇烯橡胶是溶聚丁苯橡胶的一个新品种。它是以醇烯络合物为催化剂、以丁二烯和苯乙烯或异戊二烯为单体原料、用有规立构溶液聚合法制得的共聚物。醇烯橡胶的反式机构约为65%~70%，乙烯基结构约为20%~30%，顺式结构约为5%~10%，其主要特点是，生胶的橡胶烃成分大，结晶性高，冷流性低，强度高，凝胶少；有良好的加工性能，可以填充大量的填充剂，容易与其他橡胶并用。



醇烯橡胶的炭黑硫化胶的机械强度介于普通丁苯橡胶与顺丁橡胶之间，伸长比较大。但填充白色填料时，耐屈挠龟裂性能好，与天然橡胶相接近，一般物理力学性能如伸长率、强度与丁苯橡胶相似，而且抗滑动、耐崩花性能好，裂口生长也较慢（见表 4.2-12）。

表 4.2-12　醇烯橡胶炭黑硫化胶的物理力学性能

项目	指标	
丁二烯含量/%	85	80
苯乙烯含量/%	15	—
异戊二烯含量/%	—	20
混炼胶门尼黏度（$ML_{1+4}^{100℃}$）	50	52
硫化胶		
300%定伸强度/MPa	7.84	7.64
抗张强度/MPa	22.54	19.6
伸长率/%	650	570
硬度（邵氏 A）	54	59
永久变形/%	7	5
压缩变形/%	22	18
撕裂强度/$N\cdot m^{-1}$	4.31×10^4	4.21×10^4
弹回率/%	34	47
屈挠龟裂(狄莫特,20 kHz 后增长)/mm	9.0	16.0
阿克隆磨耗/$m^3\cdot(2\ 000\ r)^{-1}$	1.9×10^{-7}	2.0×10^{-7}
古特里奇生热/℃	28	28
脆性温度/℃	-65	-70

注：配方为生胶 100，硬脂酸 3，氧化锌 5，中超耐磨 45，操作油 10，防老剂 HP 1，防老剂 4010NA 1，硫黄 2，促进剂 CZ 1，硫化条件为 150℃、40 min。

1.3　用途

目前，世界丁苯橡胶（SBR）工业以 2.1%的年均增长速率快速发展。预计在今后相当长一段时间内，SBR 仍将在整个合成橡胶（SR）工业中占据主导地位。SBR 的生产技术仍将以乳聚法为主，因为乳聚丁苯橡胶（ESBR）在品种、质量及价格上较溶聚丁苯橡胶（SSBR）有更大优势。我国 SBR 需求将快速增长，据预测到 2005 年，我国 SBR 需求总量将达 55 万吨，2010 年达到 77 万吨。目前，我国 ESBR 总生产能力已经达到 36 万吨/年，生产厂家有中国石化齐鲁石化公司（13 万吨/年）、江苏南通申华化学工业有限公司（10 万号吨/年）、中国石油吉林化工公司（9 万吨/年）和中国石油兰州石化公司（4 万吨/年）。ESBR 的消耗结构为轮胎 67%；胶管和胶带 10.5%；制鞋业 12%；其他 10.5%。

丁苯橡胶是一种耗量最大的通用合成橡胶，应用广泛，除要求耐油、耐热、耐特种介质等特殊性能外的一般场合均可使用。丁苯橡胶主要用于轮胎工业。在轮胎工业中，丁苯橡胶在轿车胎、小型拖拉机胎及摩托车胎中应用比例较大，而在载重胎及子午胎中的应用比例较小。丁苯橡胶在无特殊要求的胶带、胶管中及一些工业制品中也获得了广泛的应用。例如，用于运输带的覆盖胶、输水胶管、胶鞋大底、胶辊、防水橡胶制品、胶布制品等。

1.3.1　乳聚丁苯橡胶的用途

表 4.2-13 为主要丁苯橡胶品种。下面分别介绍它们的用途。

表 4.2-13　主要丁苯橡胶品种

牌号	乳化剂	凝固剂	稳定剂	苯乙烯含量	门尼黏度	特征	商品名[2]
1500	松香酸皂	盐-酸	污染性	23.5	52	一般用	J，N，S
1502	混合酸皂	盐-酸	非污染性	23.5	52		J，N，S
1507	混合酸皂	盐-酸	非污染性	23.5	35	低门尼黏度	J，N，S
1712	混合酸皂	盐-酸	污染性	23.5	55[1]	高芳香烃油 37.5 份	J，N，S
1778	混合酸皂	盐-酸	非污染性	23.5	55	环烷烃油 37.5 份	J
1778N	混合酸皂	盐-酸	非污染性	23.5	45	环烷烃油 37.5 份	J
1778J	混合酸皂	盐-酸	非污染性	23.5	42	环烷烃油 37.5 份	N
1778S	混合酸皂	盐-酸	非污染性	23.5	44	环烷烃油 37.5 份	S

① 按国际合成橡胶生产者协会定的门尼黏度是 55，日本则按用途确定。

② J = JSR（日本合成橡胶公司产品）；N = Nipol（日本瑞翁公司产品）；S = 住友 SBR。

1）1500　系最有代表性的丁苯橡胶品种。因有污染性，不适用于浅色制品。使用松香酸皂作乳化剂，黏着性与加工性均优，物理性能也是丁苯橡胶中最好的。用于轮胎胎面、翻胎胎面及其他工业制品。

2）1502　乳化剂为松香酸和脂肪酸的混合皂，是有代表性的非污染行；不变色性的丁苯橡胶品种。物理性能与 1500 号大体相当。可用来制造色泽鲜艳或透明性制品，如白胎侧、浅色透明胶鞋、胶布及其他一般着色制品。

3）1507　其特点是门尼黏度比 1502 号低，加工性能好。主要用于海绵橡胶。但因其流动性好，也可用于注射或模压的成形制品。此外，还可用来制造胶布、鞋类、玩具等浅色透明制品。

4）1707　使用松香酸作乳化剂，其黏着性高于 1778 号，可用于轮胎胎体、鞋类和胶布等。

5）1712　虽有污染性，但加工性能好，又有黏着性，价格便宜，且具有良好的物理性能，尤其是耐磨耗性能优良，故可用于轮胎胎面、翻胎胎面、胶带和一般工业制品。

6）1778、1778N、1778J、1778S　都属非污染性，色泽好。用于鞋类、胶布、玩具等浅色透明制品。1778N 号、1778J 号、1778S 号都是在1778 号基础上对其加工性能进行改进的产物。

从丁苯橡胶的干胶用途看，轮胎类占 60%，胶带类及工业制品占 17%，鞋类占 4%，胶布及其他占 5%，电线等非橡胶工业占 14%。

而充油丁苯橡胶除大量应用于轻便客车、轿车的轮胎胎面和胎侧、轮胎修配料等方面外，还可用于输送带、胶管、鞋类等制品以及电线电缆等工业制品。在国外，充油丁苯橡胶在丁苯胶中的消耗比例约占 50% ~ 70%。在美国，充油丁苯橡胶的使用比例已达 60% ~ 70%，在日本达到 50% ~ 60%。其中 80%以上的充油丁苯橡胶用于轮胎行业，其次为鞋类及其他工业制品。

表 4.2-14 为 20 世纪 90 年代乳聚丁苯橡胶的应用技术专利。



表 4.2-14　20 世纪 90 年代乳聚丁苯橡胶的应用技术专利

项目				专利内容	典型配方
SBR 1500	轮胎	黏合胶片	日本住友橡胶工业公司	该轮胎采用 IIR 或卤化丁基橡胶（HIIR）将胎体覆盖，并采用由 100 份与二烯类橡胶有亲和力的橡胶、4.5～36 份液态橡胶和白炭黑组成的胶料将胎体和以二烯类橡胶为基料的轮胎部件黏合到一起	如采用 70 份 Exxpro 90-10 和 30 份 NR 组成的并用物作为胎体的覆盖胶，70 份 NR、30 份 SBR1500、18 份端羟基液态聚丁二烯橡胶和 45 份白炭黑（Nipsil VN3）组成的胶料作为黏合胶片制成的轮胎，其耐久性为 20 000 km 且不会脱层
SBR 1500	轮胎	胎面胶：能耗小、耐磨性良好的胎面胶	日本普利司通公司	含 100 份二烯类橡胶和 20～50 份炭黑（氮吸附比表面积为 120～180 m^2/g，DBP 吸收值≥130 mL/100 g）的胎面胶，该胎面胶 60℃时的损耗因子≤0.15，25℃时的硬度（邵氏 A）为 50～70，耐磨性良好，适合制备低能耗轮胎	如配方为 ESBR（如 SBR1500）80、NR 20、环烷油 3、氧化锌 2、硬脂酸 1、Santoflex 13 1、二苯胍 0.5、*N*－环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 0.5、硫黄 1.8、炭黑（其氮吸附比表面积为 135 m^2/g· DBP 吸收值为 160 mL/100 g 32 的胶料，其 60℃时的损耗因子为 0.15，硬度为 58，作为胎面胶可用于制造滚动阻力小而且耐磨性能好
SBR 1500	轮胎	滞后性能得到改善的轮胎胶料	德国拜耳公司	含有一种或多种硫化剂、填料和 0.1～15 份补强剂［其通式为 $R_1R_2R_3SiZ1(S_xY)_m(S_xZ_2SiR_1R_2R_3)_n$，其中 R_1～R_3 为 C_1～C_8 烷基、C_1～C_8 烷氧基、苯基或苯氧基，且其中至少应有 1 种为烷氧基或苯氧基；Z_1 和 Z_2 为 C_{1-12} 亚烷基；Y 为取代或非取代、间断或非间断 2，3 或 4 价饱和或不饱和 C_1～C_{18}（环）烷基和 C_6～C_{12}（杂）芳基，*m* 为 1～20，*n* 和 *x* 为 1～6］的胶料。该胶料特别适于制造轮胎，可改善轮胎的滞后性能	如配方为 Buna EM1500 70、Buna EM1778 41、Vulkasil S 50、氧化锌 3、硬脂酸 2、二甘醇 1.5、古马隆树脂（B2/75）5、Vulkanox OCD 1、补强剂 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S_4(CH_2)_4S_4(CH_2)_3Si(OEt)_3$［由硫化氢、硫黄、$Cl(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 和 $Cl(CH_2)_4Cl$ 制得 3.5、二硫化四甲基秋兰姆 0.1、硫黄 2、环己基硫代苯并噻唑次磺酰胺 1.5 的硫化胶，其物理性能为：300%定伸应力 7.4 MPa；拉伸强度 17.4 MPa；扯断伸长率 551%；邵氏 A 型硬度 65；70℃时的回弹值 60%；耐磨指数 128
SBR 1500	适合胶管、胶带或轮胎使用的高耐磨、低生热胶料		日本东海碳素公司	含 NR 和/或 SR、氧化炭黑、硅烷偶联剂和白炭黑的胶料，其中氧化炭黑 BET 比表面积为 70～160 m^2/g，24M4DBP 吸收值为 50～120 mL/100 g，表面自由能（τ）≥110 mJ/m^2；白炭黑的 BET 比表面积≥130 m^2/g，平均粒径≤200 μm，极性相互作用因子（以苯为极性基团）≤1.45	如配方为 SBR1500 100、氧化炭黑［其 BET 比表面积、24M4DBP 吸收值和 τ 值分别为 142 m^2/g，96 mL/100 g 和 141.7 mJ/m^2］40、Si69 1、白炭黑（粒径、BET 比表面积和极性相互作用因子分别为 200 μm，170～220 m^2/g 和 1.31）1、硫黄 1.75 的硫化胶，其皮克磨耗量为 0.027 3，60℃时的损耗因子为 0.132，且拉伸强度较高
SBR 1778	轮胎	胎圈包布	美国固特异轮胎与橡胶公司	胎圈包布的充气轮胎，这种轮胎至少在胎圈和轮辋之间部位有包布。胎圈包布所用的胶料中含有熔点为 35～65℃的反式-1，4 聚丁二烯（TPBR）和高顺式-1，4 聚丁二烯橡胶（CPBDR）。该胶料具有良好的耐磨性、耐久性和强度	典型胎圈包布胶以 Budene 1207（CPBDR），NR，PLF1502（ESBR）和 TPBR（其反式-1，4 结构、顺式-1，4 结构及乙烯基的质量分数分别为 0.85，0.02 和 0.13）为复合基料
SBR 1778	轮胎	胎体胶	日本郡是公司和横滨橡胶公司	适合轮胎使用的不透气多层膜橡胶层合物。该层合物中采用（氢化）二烯类橡胶、单烯类橡胶、卤化橡胶和/或热塑性弹性体作为橡胶层比较理想；多层膜由交链状橡胶类黏合剂层和阻气层组成，黏合胶片为含有热交联剂的聚烯烃，阻气层由聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺合金和/或聚酯合金组成。多层膜的制法为：借助黏合剂将黏合胶片复合到阻气层的 1 或 2 个表面上。层合物的制法为：将橡胶层热黏合到多层膜的 1 或 2 个表面上。这种层合物具有优异的黏合性、耐热性、耐久性和强度，可作为轻型充气轮胎的气密层使用	如先将锦纶 66 膜夹于含 3 份过氧化二异丙苯的乙烯 丙烯酸乙酯 马来酸酐三元共聚物膜中间，然后将制得的层合物放在配方为 NR 80、SBR1502 20、炭黑 50、硬脂酸 2、氧化锌 3、硫黄 3、促进剂 NS 1、芳烃油 2 的胎体上，180℃下硫化 10 min，可制得每月空气泄漏量为 1.9%且耐久性良好的轮胎
SBR 1778	轮胎	实心轮胎	日本横滨橡胶公司	含有 100 份 R、IR 或/和 SBR 及 1～15 份短纤维（其直径≤1m、长度为 100～2 000 μm）的高模量胶料，该胶料适于制造实心轮胎	如采用配方为 NR（RSS5）80、Nipol 1502 20、炭黑 85、芳烃油 10、氧化锌 3.5、硬脂酸 3、促进剂（Nocceler CZ-G）1.2、硫黄 2.2、锦纶 6 纤维（长度为 120 μm）/NR/PE 母炼胶（相对用量比例为 1:1:1）2 的胶料，制得的实心轮胎胶料物理性能为：100%定伸应力 10.0 MPa；拉伸强度 19.8 MPa；硬度 77 度；回弹值 55%；压缩永久变形 6.5%，且耐磨性良好



续表 4.2-14

项目					专利内容	典型配方
SBR 1712	轮胎	胎面胶	耗油量低、抗湿滑性能良好且耐磨性能优异的胎面胶	日本普利司通公司	含有 10~100 份表面涂有白炭黑的炭黑胶料，炭黑的处理方法为：先用溶胶工艺将白炭黑涂覆于炭黑表面，然后用低温等离子工艺处理制得。该胶料特别适用于胎面胶，适合耗油量低、抗湿滑性能良好且耐磨性优异的轮胎	如采用配方为白炭黑/炭黑复合物［采用四乙氧基硅烷制备的白炭黑涂覆炭黑（N234）］60、JSR1712（高芳烃油质量分数为 0.375）96.25、Si69 3、硬脂酸 2、抗氧剂 1、氧化锌 3、二苯胍 0.5、*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 1.0、硫黄 1.5 的胶料制造的轮胎，50℃时的损耗因子较小，在湿水泥路面上抗湿滑性良好，耐磨性优异
SBR 1502	美国 Flow 聚合物公司				一种由淀粉和沥青等组成的复合物作为 ESBR 胶料的增黏剂。该增黏剂的粒子不会彼此黏连成团块，不污染模具，可使胶料获得良好的初始黏合性和长期黏合性	典型配方为：谷物淀粉 10；沥青 60；乙烯 醋酸乙烯酯共聚物 5；天然沥青 20；Escorez 1102 5。该复合物粒子在 50℃和 1 723.69 Pa 条件下加热 5 天，不会自由流动。采用含 4 份复合物粒子和 100 份 NR（TSR20）/SBR1778 的胶料作胎体胶，含 4 份复合物粒子和 100 份 NR（TSR20）/Budene 1207 的胶料作胎侧胶，制得的胎坯的初始黏合力（以钢球号作为单位，数值越大，表示粘合力越大。试验在室温、相对湿度为 65%的条件下进行）为 11，2 天和 5 天后黏合力分别为 17 和 13，而用酚醛树脂类树脂（SP1068）作为增黏剂制得的胎体胶，其胎坯的初始黏合力、2 天和 5 天后的黏合力分别为 8、9 和 8

1.3.2 溶聚丁苯橡胶的用途

溶聚丁苯橡胶已成为一种新型的通用橡胶，在轮胎和废轮胎工业中广泛应用。溶聚丁苯橡胶产量的 80% 用于制造轮胎，20%用于制鞋、防震制品及工业制品等。

由于溶聚丁苯橡胶具有优良的耐磨性、耐沟纹龟裂性，且对湿路面抓着力、耐热性及在高温下长时间暴露后的耐屈挠性良好，加之兼具密炼机混炼生热低、压出膨胀率小、填充量高等特点，应用在轮胎制品方面的比例正在增大。此外，利用溶聚丁苯橡胶耐磨性、优良的动态性能和耐低温特性，还可用来制造大型轮胎胎面、雪地轮胎或胎体等。

从耐磨性、拉伸强度、硫化平坦性、耐屈挠性以及耐热性等角度考虑，溶聚丁苯橡胶适于制造输送带，特别是耐热输送带。

从加工性能和物理力学性能平衡角度来看，溶聚丁苯橡胶是兼具多种综合性能的橡胶品种。用于制造胶鞋时，胶料具有滚筒操作性、压型性、耐磨性，且外观和触感性良好。通过高填充可降低制品成本，同时还具有色泽鲜艳、表面光滑、不易走形和硬度适中等特点。

用于制造汽车及工业用零部件时，溶聚丁苯橡胶比乳聚丁苯橡胶的低温性能和耐久性好，防震性能优良，与金属黏合性强。这类零部件有窗框、刮水板、皮带、散热器软管等。

由于溶聚丁苯橡胶的触感性好，耐候性、回弹性好以及永久变形小等优点，在雨衣、毡布、手套、风衣及气垫床等方面亦有广泛应用，所制胶布不易起皱。用溶聚丁苯橡胶还可制取发泡均匀、结构致密的微孔海面材料。

表 4.2-15 为日本旭化成公司 Asaprene 系列品种的特点和用途。

表 4.2-15 日本旭化成公司 Asaprene 系列溶液聚合丁苯橡胶

品种	结合苯乙烯/%	门尼黏度	充油量份	污染类型	特点	用途
303	48	45	—	非污染	高硬度、耐屈挠龟裂、低收缩性、模压流动性好、易加工、透明	海绵、合成板、型底、各种鞋类、压延辊、工业制品、实心轮胎
375	25	46	37.5(环烷系)	非污染	耐屈挠龟裂、模压流动性、压出和压延性好、低压缩应变、透明、高填充性	胎身、自行车胎、胶管、风雨胶条、工业制品、胶布、海绵、鞋底、各种鞋类
380	25	50	37.5（高芳香系）	污染	耐磨、高抗滑、耐屈挠龟裂、低生热、易加工	轮胎胎面和胎侧翻胎胎面胶、自行车轮胎、胶带、窗框、风雨胶条、防震制品、胶管、工业制品
1204	25	56	—	非污染	耐磨损、低生热、耐屈挠龟裂、低压缩应变、压出和压延性、模压流动性好、低收缩、高填充性、透明性好	轮胎胎面、胎体布层胶、胶带、胶管、电线电缆、窗框、风雨胶条、工业制品、胶布、海绵、胶鞋、鞋帮、各种鞋类
1205	25	47	—	非污染	高硬度、模压流动性好、低收缩性、压出和压延性、注射成形性、低温性、透明性好	合成板、鞋底、型底、各种鞋类、海绵、压延辊、胶管、气管、工业制品、实心轮胎
1206	25	33	—	非污染	良好流动性、低压缩应变、透明性好、低收缩性、高填充性	海绵、胶布、胶鞋、工业制品



1.4 改性

丁苯橡胶的性质与天然橡胶相似。在光、热、氧和臭氧结合作用下，发生物理化学变化，氧化作用比天然橡胶缓慢，即使在较高温度下老化反应的速度也较缓慢；光对丁苯橡胶的老化作用不明显，但臭氧对丁苯橡胶的作用，比天然橡胶敏感，耐臭氧性比天然橡胶差，因此必须加入耐臭氧防老剂和石蜡。

丁苯橡胶纯硫化胶的抗张强度、伸长率都比较低，只有加入炭黑、白炭黑、硬质陶土等补强剂后，才具有应用的物理力学性能（见表4.2-16）

表4.2-16 纯硫化胶与炭黑补强硫化胶的物理力学性能比较

项目		纯硫化胶		炭黑补强硫化胶	
		抗张强度/MPa	伸长率/%	抗张强度/MPa	伸长率/%
胶种	天然橡胶	16.66~24.01	750~850	24.01~30.38	550~650
	乳聚丁苯橡胶	1.37~2.06	400~600	16.66~23.52	500~600
	乳聚丁二烯橡胶	1.67	300	19.6	420
	溶聚丁苯橡胶	—	—	21.07	500

丁苯橡胶可以加入较多的填充剂，对物理力学性能影响较小，适于制造含胶量较低的橡胶制品；但抗撕裂强度仅为天然橡胶的一半，耐屈挠龟裂性能也不好。因此，如果需要制耐撕裂的制品，单用丁苯橡胶是不合适的。

1.4.1 高苯乙烯树脂的改性

在丁二烯、苯乙烯共聚物中，苯乙烯结合量达40%~55%者，称为自补强弹性体；苯乙烯结合量为70%~90%者称高苯乙烯树脂。自补强型弹性体可以单独用来制造各种制品，如胶靴、防水布、模制品、胶辊、绝缘电缆等。而高苯乙烯树脂是粉状物质，必须与其他橡胶并用，才有实用价值。高苯乙烯树脂加入天然橡胶中，使胶料抗张强度下降，而对丁苯橡胶可使抗张强度增加。但不论加入到天然橡胶或丁苯橡胶中，均使胶料的定伸强度和硬度增加。

70%~90%苯乙烯含量的高苯乙烯树脂的不饱和度比40%~55%含量的低，因此，促进剂的需要量也较少。对不同苯乙烯含量的共聚物的不饱和度的估计如表4.2-17所示。

表4.2-17 不同苯乙烯含量的共聚物的不饱和度

结合苯乙烯含量/%	共聚物不饱和烃含量/%
90	30
85	35
70	50
55	65
50	70
40	0

高苯乙烯树脂与天然橡胶、丁苯橡胶并用，可用噻唑类、秋兰姆类、胍类促进剂。氧化锌用量一般为4~5份。常用的软化剂为固体古马隆，用量为2~3份，一般不用其他软化剂；若需填充大量填料时，可用5~10份操作油。此外，石蜡对高苯乙烯树脂有良好的防老作用。

高苯乙烯树脂通用的填料有细粒子二氧化硅、硅酸钙、硅酸铝和硬质陶土。二氧化硅吸收促进剂阻滞硫化，一般加入三乙醇胺或二甘醇进行调节。硅酸铝、硅酸钙和陶土也迟延硫化，用量大时比较严重，这时，应增加促进剂用量，以改善硫化状况。

自补强型的高苯乙烯与橡胶混合时，不需特殊加工设备，加料程序与一般橡胶的混炼方法相同。在开放式炼胶机上混炼时，应先加入塑炼好的橡胶，然后加入高苯乙烯树脂，或先加高苯乙烯树脂，使其包辊后，再加入橡胶。硫黄都在第二阶段加入。

高苯乙烯树脂，特别是苯乙烯含量为85%~90%的高苯乙烯树脂的加工，辊温必须在100℃以上，使树脂流动。密炼机混炼时，应先将密炼机预热至100℃，先加入橡胶，再加入高苯乙烯树脂。如果促进剂在混炼开始加入，则有利于分散。

在开放式炼胶机上混炼易发生粘辊现象，比在密炼机混炼稍为困难。如发现有粘辊现象，可加少量硬脂酸并放宽辊距，包辊后，加入少量橡胶。促进剂和硫黄在最后或在第二阶段加入。此外，橡胶和高苯乙烯树脂作母炼胶的方法，有助于配合剂的分散和加工。

1.4.2 木质素丁苯橡胶

木质素丁苯橡胶为黑褐色弹性体，密度较小，有较高的强度和良好的耐磨、耐屈挠性能，特别是在高温下，它的撕裂强度、耐屈挠、耐龟裂性能好，且硬度高，伸长大，定伸低。木质素含量大的丁苯橡胶具有皮革的特点，但是屈挠时发热量高，永久变形大。由于木质素是极性分子，故耐油性好。而且木质素本身具有补强性能，故可以填充大量的非补强性填充剂。

木质素丁苯橡胶虽然与丁腈橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶等较易混合，但对配合剂的分散较为困难，因此，必须先经塑炼，在密炼机塑炼时，开始要加大上顶栓压力。由于木质素丁苯橡胶本身硬度较大，一般应多加增塑剂，增塑剂中以液体沥青、固体古马隆、聚丁烯等的效果较好。

木质素的分子内含有苯酚类羟基（OH）和羧基，故能迟延硫化；且与活泼氢作用后，能产生硫化氢，也会妨碍硫化的进行。因此，最好使用盐基性促进剂。如促进剂DM和TMTD、促进剂TMTD和D并用，特别是硫脲类促进剂、TT-cu、PZ等并用更有效，可得到高强度的硫化胶。三乙醇胺（TEA）、促进剂H等碱性物质和过氧化苯甲酰等能促进硫化，用量与木质素含量有关。

木质素本身呈黑褐色，故不能用作有色制品，常用于制造高硬度胶鞋、硬海绵胶、微孔鞋底、胶辊、人造革、高硬度的棕色和黑色工业用品。

1.4.3 羧基丁苯橡胶

羧基丁苯橡胶为不饱和羧酸与二烯烃（或烯烃）共聚而得产品。在炼胶机上将生胶与羧酸混合或将羧酸与胶乳共沉降也可制得。

丙烯酸与丁苯橡胶共聚的羧基丁苯橡胶，随羧基量的增加而弹性提高，膜形成趋向增加，耐有机溶剂性提高，抗张强度和定伸强度增加。不加补强剂的羧基丁苯橡胶，其硫化

胶的应力-应变性质超过同类丁苯橡胶，与金属的黏合大为改善，硬度和耐磨耗提高，伸长、屈挠和滞后性能降低。

羧基丁苯橡胶的缺点是较易受氧侵蚀，这是由于羧基存在所致。由氧的侵蚀，可引起降解或交联。

羧基丁苯橡胶的加工性能不好，易粘辊和焦烧。

羧基丁苯橡胶可用硫黄硫化，也可用过氧化物硫化。用金属氧化物和过氧化物并用时，硫化胶的强度较单用硫黄的硫化胶高。当增加金属氧化物的用量时，能提高硫化胶的强力和定伸强度，但会引起早期硫化。

1.5 配方

1.5.1 配方技术与配合剂

丁苯橡胶的配合总体上讲与天然橡胶相近，但也有差别。①丁苯橡胶必须加补强剂。②丁苯橡胶的硫黄硫化体系中硫黄用量比天然橡胶要少，一般用 1.0～2.5 份，标准配方中 SBR-1500 硫黄用量为 1.75 份，天然橡胶中硫黄用量为 3.0 份。若硫黄量过多，则会使不稳定的多硫键、悬挂结合硫、未结合游离硫增加，对硫化胶的性能不利，特别对耐老化性能不利。③丁苯橡胶所用促进剂量比天然橡胶要多，例如在天然橡胶的标准配方中，促进剂 M 为 0.7 份，而 SBR-1500 标准配方中促进剂 CZ 则为 1.2 份．溶聚丁苯橡胶硫化速度比乳聚的快。

（1）硫化体系

1）硫化剂　硫黄是丁苯橡胶的主要硫化剂。室温下，硫黄在丁苯橡胶中的溶解度比天然橡胶小，高温则相反。在低温下混炼，硫黄的分散速度较慢，不能完全溶解，易产生分散不均。经塑炼后，硫黄溶解度可以增加。硫黄粒子对溶解度有一定的影响，粒子均匀，分散速度就快。丁苯橡胶不饱和度比天然橡胶低，故硫黄用量较天然橡胶少，一般为 1.5～2.0 份。若硫黄用量过多，老化后产生大量交联，橡胶硬化，伸长率下降并发生屈挠龟裂。

使用秋兰姆作硫化剂，胶料的耐热、耐屈挠性较好。用过氧二异丙苯等有机过氧化物作硫化剂，可以得到耐热老化性能较好的胶料。

充油丁苯橡胶的硫黄用量，应按干胶含量计算。

2）促进剂　天然胶使用的促进剂，丁苯橡胶都可以用，主要为噻唑类、秋兰姆类、次磺酰胺类促进剂。常用的促进剂为 M、DM、秋兰姆、D，其中促进剂 DM 的性能较好。次磺酰胺类为迟延性促进剂如 NOBS、DZ、CZ 等，这类促进剂硫化活性较大，硫化曲线比较平坦，有防焦烧作用，硫化胶物理机械性能好。胍类及醛胺类促进剂单用对丁苯橡胶效力较弱，一般作第二促进剂使用，如 D 和秋兰姆并用。因丁苯橡胶硫化速度较慢，故促进剂用量较天然橡胶大，且常为两种以上促进剂并用。为了获得性能良好的硫化胶，必须使促进剂用量与硫黄用量保持适当的平衡，促进剂用量过多时使定伸强度和抗张强度增加，伸长下降。

酸性促进剂以噻唑类促进剂较为有效，它可以单用或并用，用量稍多一些对焦烧性能影响不大。在炭黑补强的配方中可以单独使用。

对非污染性的胶料，可用促进剂 TMTD 或 TMTD 与 DM、M 并用。如要求低定伸的胶料，可用促进剂 A-32（丁醛、丁叉苯胺反应产物）；如要求迟延性较好的胶料，可选用促进剂 CZ 与 D 或 CZ 与 TMTD 并用。

秋兰姆类可做无硫硫化剂也可与酸性促进剂并用。

要求硫化速度较快的胶料，可适当增加促进剂用量。惰性的白色填料，要比活性炭黑填料（如高耐磨、中超耐磨炭黑等）相应增加约 20% 的促进剂，才能得到相同的硫化速度。

充油丁苯橡胶促进剂用量应以实际干胶含量计算。

就同一类的乳聚丁苯橡胶，牌号不同其硫化速度也有相当的差异。例如，Shell Cariflex12 种乳聚丁苯橡胶的配方中，在除促进剂外其他配方均相同（表 4.2-18）的情况下如要 144℃、30 min 达到最佳硫化状态，所用促进剂量有相当不同，见图 4.2-5。

表 4.2-18　配方

配料		配方 1	配方 2
生胶，Cariflex S-1000，S-1500，S-1700 系列		100.0	—
生胶，Cariflex S-1600 和 S-1602		—	150.0①
氧化锌		3.0	3.0
硬脂酸		2.0	2.0
防老剂		1.0	
HAF 炭黑		50.0	—
矿物油		5.0	5.0
硫黄		2.0	2.0
促进剂	CZ　1.0	(1502 胶) 变化（其他牌号）	
	TMTD　0.1		

① Cariflex S-1600 和 S-1602 包含 50 份 HAF 炭黑

对于同一种丁苯橡胶，例如 SBR-1712（Shell Cariflex 1712），当促进剂品种及用量不同时，硫化时间有很大差别，硫化胶的拉伸强度等力学性能也有较大的差异，见图 4.2-6，图 4.2-7 和图 4.2-8。

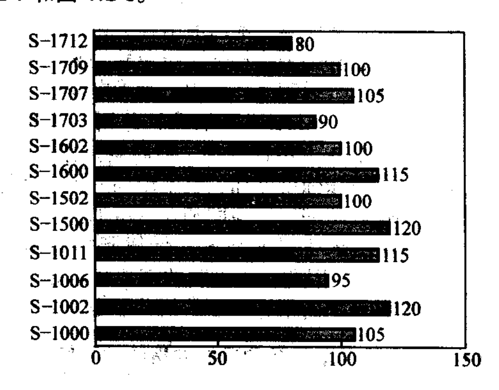


图 4.2-5　不同牌号的乳聚丁苯橡胶在 140℃、30 min 达到最佳硫化程度所需促进剂用量

（以 SBR-1502 为 100 计）

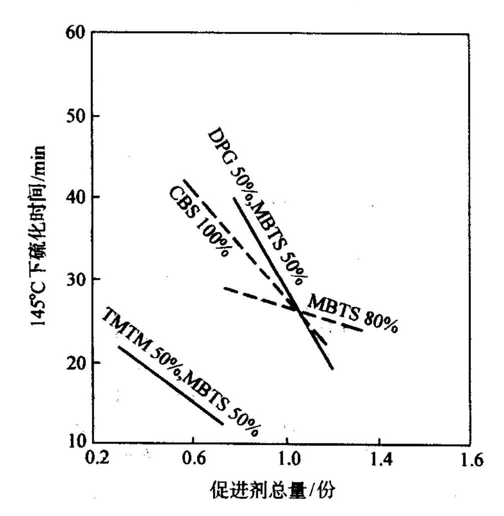


图 4.2-6　促进剂种类和用量对 SBR-1712 最佳硫化时间的影响

（基本配方：Cariflex S-1712 100，氧化锌 3，硬脂酸 2，防老剂 D 1，HAF 50，矿物油 5，硫黄 1.75，促进剂变量）

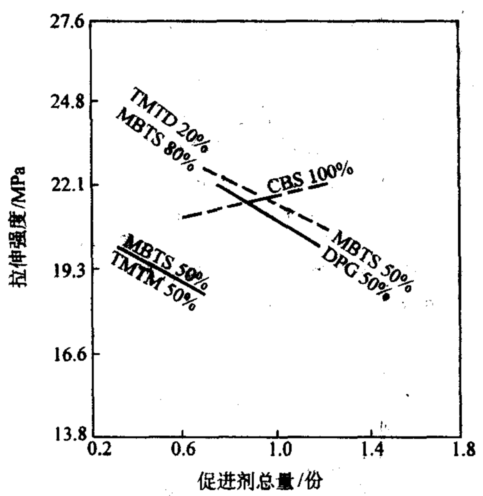


图 4.2-7　促进剂的种类和用量对 Cariflex S-1712 硫化胶拉伸强度的影响
（配方与图 4.2-6 相同）

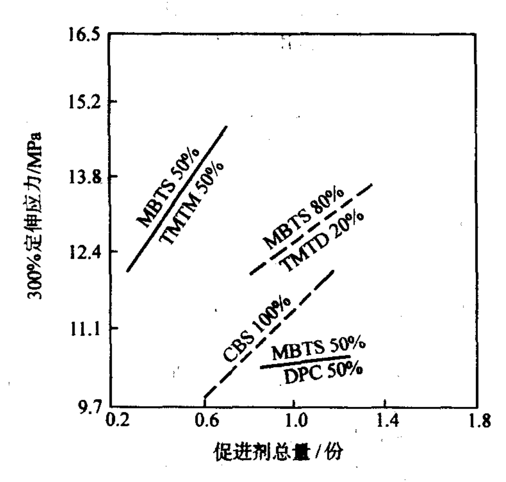


图 4.2-8　促进剂的种类和用量对 Cariflex S-1712 硫化胶定伸应力的影响
（配方与图 4.2-6 相同）

（2）防护体系

丁苯橡胶需加防老剂，一般用胺类防老剂效果较好。丁苯橡胶配方中的防护体系与天然橡胶相似。丁苯橡胶的耐氧化、耐热和耐屈挠性比天然橡胶好，在聚合时加入防护剂，已具有良好的防护性能，但是根据制品的特殊要求，仍需要考虑防护问题。对一般要求耐热、耐氧化的制品，可使用防老剂 D、4010、4010NA；要求耐屈挠性的制品，可使用防老剂 BLE；在轮胎中可用防老剂 H，但防老剂 H 在胶料中的溶解度较低，且使用过量会喷雾；要求耐臭氧性能的制品，可配用防老剂 D、NBC、LOP-88、AW、4010 等。国产丁苯橡胶制品通常采用防老剂 4010 或 4010NA 与其他防老剂并用。在配方中一般加入适量的蜡，对防护更为有效。在充油丁苯橡胶配方中，由于防老剂会溶解于油中，因此，必须适当增加其用量。

（3）补强填充体系

由于丁苯橡胶是非自补强橡胶，所以制备硫化胶时必须加补强剂，这一点与天然橡胶是不同的。所用补强剂主要是炭黑，一般为硬质炭黑，用量 45 份时力学性能最佳，而使用软质炭黑如半补强炉法炭黑时，用量为 75 份较好。

1）炭黑　无填料丁苯硫化胶的抗张强度很低，只有加入补强剂，尤其是炭黑以后才具有良好的物理力学性能。各种炭黑对丁苯橡胶的补强性能与天然橡胶相似，但程度有所不同，胶料的强力、撕裂强度和弹性与炭黑的粒子大小或比表面积有关；磨耗与炭黑粒子大小有关；炭黑结构对定伸强度有影响。一般丁苯橡胶的炭黑用量要比天然橡胶大，如胎面胶中高耐磨炉黑用量一般为 40～50 份。当炭黑用量增加时，应相应地增加软化剂用量（见表 4.2-19）。这样，对工艺性能和物理力学性能均有良好效果。随着炭黑用量的增加，尤其是快压出炭黑和中超耐磨炉黑对压出速度和收缩性能有所改善。而采用中超耐磨炉黑能提高胶料的耐磨耗和其他物理力学性能。不同品种炭黑对丁苯橡胶物理力学性能的影响见表4.2-20。

表 4.2-19　炭黑用量与软化剂用量的关系　份

丁苯橡胶	高耐磨炉黑	芳香族操作油
100	40	0
100	45	5
100	50	10.3
100	55	15.7
100	60	21
100	65	26.5

表 4.2-20　不同炭黑对丁苯橡胶物理力学性能的影响

项目	炭黑品种及用量						
	超耐磨 50	中超耐磨 50	高耐磨 50	半补强 50	中热裂 50	易混槽黑 50	快压出 50
配方/份							
低温丁苯橡胶	100	100	100	100	100	100	100
氧化锌	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
芳香油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
促进剂 CZ	1.1	1.1	1.1	1.25	1.25	1.25	1.2
促进剂 D	0.15	0.15	0.15	0.25	0.25	0.25	0.15
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化条件(153℃)/min	20	20	20	40	40	40	30
物理力学性能							
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	72	67	65	66	43	80	65
门尼焦烧(MS138℃)/min	15	20	20	20	26	21	19
抗张强度/MPa	29.11	24.89	20.29	15.88	13.03	20.78	18.62
300%定伸强度/MPa	17.15	17.44	15.09	12.15	5.00	14.7	14.50
伸长率/%	480	380	390	440	650	380	390
硬度（邵氏 A）	58	58	58	58	45	56	57

为获得非充油丁苯橡胶同样硬度的充油丁苯橡胶胶料，必须相应增加填料的用量。各种炭黑对充油丁苯橡胶物理力学性能的影响见表 4.2-21。

2）其他补强填充剂　与天然橡胶一样，对丁苯橡胶同样有补强作用，但程度有所不同（见表 4.2-22），其中细粒子二氧化硅补强性较好，其次为氢氧化铝、硅酸钙、硅酸铝、活性硅酸钙、硬制陶土。使用这些补强填充剂的胶料有较大的抗张强度和中等的定伸强度。填充活性碳酸钙的胶料有一定的抗张强度，但定伸强度较低。所有这些补强填充剂用量



达100份时，仍能使胶料保持一定的物理力学性能。但细粒子碳酸钙对丁苯橡胶则无补强作用，定伸和抗张强度皆较低，只能做填充剂使用。

表 4.2-21　各种炭黑对充油丁苯橡胶物理力学性能的影响

项目	炭黑品种					
	超耐磨炉黑	中超耐磨炉黑	高耐磨炉黑	半补强炉黑	中热裂炭黑	易混槽黑
配方/份						
充油丁苯橡胶（1710）	100	100	100	100	100	100
炭黑	60	60	60	60	60	60
氧化锌	4	4	4	4	4	4
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
芳香油	4	4	4	4	4	4
促进剂 CZ	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9
促进剂 D	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫化条件(153℃)/min	40	40	40	60	60	60
物理力学性能						
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	78	63	56	43	33	59
门尼焦烧(MS138℃)/min	13	15	16	20	25	15
抗张强度/MPa	22.83	22.25	20.09	16.76	16.27	20.97
300%定伸强度/MPa	16.17	14.80	12.84	5.88	2.65	6.17
伸长率/%	410	430	430	700	840	610
硬度（邵氏 A）	72	67	58	45	38	54

补强填充剂在丁苯橡胶中的分散性不如天然橡胶，为了改善这种情况，可加入脂肪酸、植物油或其他助剂。

表 4.2-22　无机补强填充剂对丁苯橡胶物理力学性能的影响

项目	无机补强填充剂品种				
	二氧化硅 98	硅酸钙 101	硅酸铝（硬制陶土）130	活性碳酸钙 133	碳酸钙 133
配方/份					
低温丁苯橡胶(1500)	100	100	100	100	100
固体古马隆	6	6	6	6	6
二甘醇	3	3	3	3	3
氧化锌	4	4	4	4	4
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
轻操作油	5	5	5	5	5
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2
促进剂 TMTD	0.25	0.25	0.25	0.2	0.2
硫黄	2	2	2	2	2
硫化条件（150℃）/min	40	30	35	25	20
物理力学性能					
抗张强度/MPa	12.54	9.70	10.98	8.33	7.06
300%定伸强度/MPa	6.57	3.92	7.55	1.76	1.47
伸长率/%	660	640	580	720	480
硬度（邵氏 A）	70	63	65	61	56

二氧化硅能明显提高胶料的硬度，可单独使用或与陶土、碳酸钙并用。单用时一般用量30份左右。

为使白色补强填充剂获得较大的补强效果，常加入古马隆树脂等软化剂，一般用量为5～10。补强填充剂对硫化有影响，一般来说，比较活泼的填料如白炭黑，它的吸附性强，应增加促进剂用量或采用活性剂，否则会迟延硫化。比较有效的活性剂有二甘醇和三乙醇胺。如果用30份白炭黑，可用10份古马隆树脂，对抗张强度和撕裂性能有所改善。低温丁苯橡胶加入硅酸盐后，若带有黏性，可加入2～3份硬脂酸作润滑剂。硬制陶土，pH值在3～5时，对促进剂吸收作用，应增加活性剂用量。碳酸钙、硅酸铝等的补强性能、老化性能都很好，但滞后性差，生热高，所以对屈挠性要求高的制品应少用，如果加入二甘醇后，可以得到改善。

(4) 软化剂

丁苯橡胶加入软化剂，有助于粉剂分散与混合，增加胶料可塑性，降低压延和压出收缩，改善压型胶料的流动性。对于丁苯橡胶，石油系、松焦油系、煤焦油系软化剂均可使用，但石油类软化剂中的石蜡与丁苯橡胶相溶性不好，而与芳香类油相溶性则较好。丁苯橡胶软化剂用量较天然橡胶大，可高达15份。但用量过大时，对硫化胶物理力学性能有不良影响。丁苯橡胶常用的软化剂，一般有：

石油系的分馏物	树脂、蜡、沥青、精制沥青（又名矿质橡胶）以及三线油、四线油、六线油等
松树系产品	松焦油、焦油、树脂
高温焦油产品	高温煤焦油、焦油、松香
天然油脂及其衍生物	脂肪酸、植物油、油膏
合成有机化合物	酯类、液体聚合物

石油系软化剂使用较广，含碳原子20个以上者较为有效。

在松树系产品中，松焦油对胶料有一定软化作用，能使配合剂很好分散，不仅获得较好的物理力学性能，且能增加黏性。松香也能使丁苯橡胶获得良好的物理力学性能。松树系产品是酸性，对硫化有迟延作用，同时也有明显防焦烧效果。

高温焦油产品，如芳香烃油类对丁苯橡胶有共溶性，能增加胶料黏性，有助于压延、压出操作。但有污染性，并对硫化有不良影响，较少使用。

古马隆树脂可作为有机补强剂，有助于填充剂及硫黄分散，有一定的软化效果，有助于压延、压出加工。用于矿物填充剂胶料时，可得到稳定而良好的物理力学性能，能降低胶料硬度，增加伸长，有较高的弹性，较小的收缩性以及较好的耐热、耐屈挠性，但有硫化迟延作用。

石蜡主要用作软化剂，但也有润滑作用，并能喷出表面，防止自然老化。与硬脂酸并用时，使橡胶黏性减少，抗张强度、定伸强度、硬度下降，但胶料的耐寒性较好。

天然油脂与丁苯橡胶的共溶性较低，但起一定程度的润滑作用。亚麻仁油、棉子油能降低硫化胶的抗张强度、定伸强度和硬度，但对弹性和撕裂性无大影响，对硫化影响较小。硬脂酸是活性着色剂的润滑剂，有利于混炼、压延操作。

沥青对丁苯橡胶有减少胶料收缩性，便于工艺操作的作用，但它迟延硫化。它还能改善硫化胶的耐热性能，增加抗撕裂性能，对抗张强度没有影响，但能降低弹性和定伸强度。它的一般用量在10份左右。

邻苯二甲酸二丁酯有一定的软化作用，可提高胶料的抗



张强度、定伸强度和硬度，降低生热等性能，但迟延硫化。己二酸二正己酯、磷酸三辛酯可改善胶料的低温屈挠性能。

不同软化剂对胶料可塑性及焦烧性能的影响见表4.2-23。

表 4.2-23 不同软化剂对胶料可塑性及焦烧性能的影响

软化剂种类	性能	
	可塑性（卡列尔法）	门尼焦烧时间/min
（不加软化剂）	0.254	5
沥青	0.350	6
古马隆树脂	0.294	31
残渣抽出油	0.351	18
棉子油	0.426	4
机油	0.416	6
松焦油	0.390	6
邻苯二甲酸二丁酯	0.399	6
糠醛苯胺	0.345	4

注：配方为低温丁苯橡胶（1500）100，氧化锌 5，促进剂 M 0.5，促进剂 DM 1.5，槽法炭黑 50，硫黄 2，防老剂 A 1，硬脂酸 2，软化剂（不同类型如表）5。

丁苯橡胶的黏着性较天然橡胶差，若需要增加黏性应当使用增黏剂。常用的增黏剂有烷基酚醛树脂，如叔丁基酚醛树脂，用量为 2～10 份。此外，还有古马隆树脂、二甲苯树脂（RX-80）、氢化松香及石油树脂等。

1.5.2 实用配方

（1）轮胎

表 4.2-24 载重胎胎面胶配方

项目	指标
配方/份	
丁苯橡胶 1500	100
氧化锌	5
硬脂酸	1.0
中超耐磨炉黑	50
芳香烃油	10
增黏剂（烷基酚醛树脂）	2.0
防老剂 AW	1.0
防老剂 D	0.5
促进剂 CBS	1.5
硫黄	1.75
硫化条件	145℃、40 min
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	62
300%定伸强度/MPa	7.94
抗张强度/MPa	26.56
伸长率/%	660
硬度	60

表 4.2-25 乘用胎胎侧胶配方（炭黑配方）

项目	指标
配方/份	
丁苯橡胶 1500	50
丁苯橡胶 1712	50
软化剂（Reogen①）	1
硬脂酸	1.5
氧化锌	3
防老剂 67S②	4
微晶蜡	2
防老剂 BLE（固）	2
Philrich 5③	12
通用炉黑	65
硫黄	2.05
促进剂 NOBS	1.1
小计	193.65
硫化胶物性	
300%定伸强度/MPa	8.44
抗张强度/MPa	13.79
撕裂强度/MPa	3.94
伸长率/%	560
硬度（邵氏 A）	56

① 高相对分子质量油溶性磺酸和石油系烷烃油的混合物。
② *N*-(1,4-二甲基丁基)-*N'*-苯基-对苯二胺。
③ 芳烃操作油，美国 Phillips Petroleum 公司产品。

表 4.2-26 白胎侧胶配方

项目	指标
配方/份	
天然橡胶（白皱片）	50
丁苯橡胶 1502	50
硬脂酸	2
抗日光龟裂蜡	2
群青	0.2
防老剂	1.0
硫黄	2.0
促进剂 DM	1.0
促进剂 TMTD	0.1
氧化锌	3.0
钛白	40.0
填充剂（Purecal SC①）	30.0
小计	181.8
硫化（142℃、30 min）	
硫化胶物性	
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	47.0
门尼焦烧时间（121℃）/min	39
300%定伸强度/MPa	2.75
抗张强度/MPa	16.27
撕裂强度/MPa	1.96
伸长率/%	610
硬度（邵氏 A）	56
古德里奇生热②/℃	13

① 用2%改性脂肪酸进行表面处理的碳酸钙（粒度为 0.050～0.060 μm）。
② 硫化 145℃，30 min。



表 4.2-27　乘用胎胎体胶配方

项目	指标
配方/份	
丁苯橡胶 1778	41.3
天然橡胶 RSS	70
通用炉黑	50
石油系环烷烃软化剂（Circosol2 XH）	8.0
氧化锌	5.0
硬脂酸	1.5
防老剂二芳基对苯二胺混合物	1.0
促进剂 MBTS	0.85
促进剂 DPG	0.15
硫黄	2.5
小计	180.30
硫化胶物性	
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	43.0
门尼焦烧 MS-3（121℃）/min	22.0
硫化条件	157.2℃、10 min
抗张强度/MPa	19.15
伸长率/%	540
硬度（邵氏 A）	56.0

表 4.2-28　无内胎轮胎气密层胶料配方

项目	指标
配方/份	
丁苯橡胶 1500[①]	40
天然橡胶	25
丁基再生胶	65
快压出炉黑	22
松焦油	6.5
氧化锌	3
硬脂酸	1.5
硫磺	2.0
促进剂[②]	0.7
小计	165.7
硫化胶物性	
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	35.0
硫化条件	176.7℃、10 min
300%定伸强度/MPa	5.34
抗张强度/MPa	8.27
撕裂强度/MPa	3.13
硬度（邵氏 A）	52
气体透过性（30℃）	95、10^{-5}
古德里奇生热/℃	27.2
老化试验（100℃、96 h）	
抗张强度/MPa	6.55
撕裂强度/MPa	1.85
硬度（邵氏 A）	65

① Synpol 1500（美国得克萨斯化学公司产品）。
② 孟山都公司产品 CZ。

表 4.2-29　胎圈隔离胶配方

项目	指标
配方/份	
丁苯橡胶 1712	100
软化剂（K-stay G[①]）	10
硬脂酸	2
氧化锌	10
防老剂 D	0.75
松香	5
通用炉黑	35
中粒子热裂炭黑	40
硫黄	6
促进剂 DM	1.75
小计	215.50

① 高相对分子质量油溶性磺酸和特殊的石油系油的混合物。

（2）胶鞋

胶鞋种类异常繁杂。现就主要胶鞋品种——橡胶靴、布面胶鞋、海浴拖鞋、鞋底、鞋跟及海绵橡胶等的实用配方予以介绍（见表 4.2-30～4.2-34）。

表 4.2-30　橡胶靴黑色面胶配方

项目	指标
配方/份	
丁苯橡胶 1502	7[①]
高苯丁烯丁苯橡胶 JSR0202	3[①]
顺丁橡胶 BR01	15[①]
天然橡胶 RSS	75
氧化锌 3 号	5
硬脂酸	0.8[①]
高耐磨炉黑	5[①]
滑石粉	5
脂肪酸处理碳酸钙	25
轻质碳酸钙	40
活性轻质碳酸钙	10
碳酸镁	10[①]
环烷烃系操作油	3
防老剂（2，6-二叔丁基-对甲酚）	0.9
硫黄	2.2
促进剂 DM	1.1
促进剂 D	0.6
合计（含胶率 48%）	209.6
硫化条件	130℃、60 min[②]
硫化胶物性	
抗张强度/MPa	17.84
伸长率/%	560
硬度（邵氏 A）	60

① 制成炭黑母胶（CMB）使用。
② 硫化罐间接硫化（空气压力为 0.3 MPa）。



表 4.2-31 布面胶鞋白色大底配方

项目	指标
配方/份	
丁苯橡胶 1778N	100
氧化锌 1 号	3
硬脂酸	1
白炭黑	45
脂肪酸处理碳酸钙	40
轻质碳酸钙	40
钛白	10
古马隆树脂	5
环烷烃系操作油	5
微晶蜡	1
胺系活性剂	1.5
硫黄	2
促进剂 DM	2
促进剂 TT	0.25
合计（含胶率 39%）	255.75
硫化条件	
硫化胶物性	130℃、30 min①
抗张强度/MPa	10.39
伸长率/%	570
硬度（邵氏 A）	55

① 平板硫化。

表 4.2-32 透明大底配方

项目	指标
配方/份	
丁苯橡胶 1778N	100
透明氧化锌	3
硬脂酸	1
白炭黑（透明用）	60
古马隆树脂	2
环烷烃系操作油	5
活性剂（D.E.G）	3
微晶蜡	1
硫黄	2
促进剂 Mix（M.H 混合物）	2
促进剂 TS	0.3
合计（含胶率 56%）	179.3
硫化条件	
硫化胶物性	150℃、4 min①
抗张强度/MPa	15.09
伸长率/%	730
硬度（邵氏 A）	70

① 平板硫化。

表 4.2-33 硬质鞋底配方

项目	指标
配方/份	
丁苯橡胶 1502	50
高苯乙烯丁苯橡胶（JSR0061）	25
顺丁橡胶 BR01	25
氧化锌 3 号	3
硬脂酸	1
高耐磨炉黑	40
白炭黑	20
环烷烃系操作油	5
古马隆树脂	5
胺系活性剂	0.3
硫黄	1.7
促进剂 DM	1.7
促进剂 D	0.7
促进剂 TT	0.3
合计（含胶率 56%）	178.3
硫化条件	
硫化胶物性	160℃、5 min①
抗张强度/MPa	18.33
伸长率/%	370
硬度（JIS A）	85

① 平板硫化。

表 4.2-34 鞋跟配方

项目	指标
配方/份	
丁苯橡胶 1502	70
高苯乙烯丁苯橡胶（JSR0061）	30
氧化锌 3 号	3
硬脂酸	1
高耐磨炉黑	30
白炭黑	20
环烷烃系操作油	5
古马隆树脂	5
胺系活性剂	0.5
硫黄	2
促进剂 DM	1.2
促进剂 D	0.8
促进剂 TS	0.3
合计（含胶率 59%）	168.8
硫化条件	
硫化胶物性	160℃、7 min①
抗张强度/MPa	20.29
伸长率/%	360
硬度（邵氏 A）	90
阿克隆磨耗/（cm^3/1 000 次）	0.11

① 平板硫化。



(3) 胶带、胶布类

表 4.2-35　丁苯橡胶吸引胶管帆布胶　份

配方	指标	配方	指标
充油丁苯橡胶	75	防老剂 D	1
天然标准橡胶	25	机油	18
再生胶	50	松香	2
促进剂 M	0.8	碳酸钙	35
促进剂 DM	1	通用炭黑	15
氧化锌	5	硫黄	3
硬脂酸	3	合计	234.8
防老剂 A	1		

表 4.2-36　丁苯橡胶并用埋吸胶管内层胶　份

配方	指标	配方	指标
丁苯橡胶	60	再生胶	100
天然橡胶	20	氧化锌	5
高压聚乙烯	20	硬脂酸	3
促进剂 M	2	陶土	30
防老剂 D	2	通用炭黑	40
机油	28	硫黄	3.5
碳酸钙	90	合计	403.5

表 4.2-37　丁苯橡胶并用埋吸胶管外层胶　份

配方	指标	配方	指标
丁苯橡胶	60	防老剂 D	2
天然橡胶	20	机油	25
高压聚乙烯	20	碳酸钙	65
再生胶	120	陶土	30
氧化锌	5	高耐磨炭黑	40
硬脂酸	3	硫黄	3.5
促进剂 M	2	合计	395.5

表 4.2-38　普通运输带贴胶　份

配方	指标	配方	指标
烟片胶	50	防老剂	2.0
松香丁苯橡胶	50	松焦油	6
硫化剂	1.8	立德粉	15
促进剂	2.2	炭黑	30
氧化锌	5	碳酸钙	17.5
硬脂酸	2.5	合计	182

表 4.2-39　全充油丁苯橡胶垫带　份

配方	指标	配方	指标
SBR1712	100	氧化锌	5
再生胶	130	炭黑	70
硬脂酸	3	促进剂	1.6
石蜡	2	硫黄	2.5
软化剂	10	合计	326.6
防老剂	2.5	含胶率/%	30.62

表 4.2-40　橡塑并用汽车垫带　份

配方	指标	配方	指标
丁苯橡胶	80	防老剂 BLE	0.5
顺丁橡胶	14	防老剂 4010	0.5
高压聚乙烯	6	高耐磨炭黑	35
再生胶	100	半补强炭黑	20
硬脂酸	3	30 号机油	4
氧化锌	5	沥青	4
促进剂 M	0.8	石蜡	2
促进剂 DM	1.6	硫黄	2.8
促进剂 D	0.5	合计	281.2
防老剂 A	1.5		

表 4.2-41　32×6 马车胎垫带　份

配方	指标	配方	指标
5 号—段烟片胶	30	促进剂 D	0.5
兰化丁苯橡胶	70	氧化锌	5
3 号精炼再生胶	70	硬脂酸	2
硫黄	2.2	防老剂 A	1
促进剂 DM	2	防老剂 D	1.5
石蜡	1	抚顺高耐磨炭黑	40
机油	0.5	轻质碳酸钙	10
沥青	3	合计	241.2

表 4.2-42　丁苯橡胶防雨胶布　份

配方	指标	配方	指标
丁苯橡胶 1500	100	硬脂酸	2
硫黄	1.6	补强填充剂	130
促进剂 M	1.5	软化剂	14
促进剂 DM	1	防老剂	2
促进剂 TMTD	0.3	合计	257.1
氧化锌	5		

表 4.2-43　导风筒挂胶布　份

配方	指标	配方	指标
NR	40	补强填充剂	144
SBR	60	防老剂	1.3
硫化剂	2.3	软化剂	10
促进剂 M	3.2	着色剂	1
促进剂 CZ	1.2	合计	263.0

(4) 胶辊及其他

表 4.2-44　高苯乙烯树脂/天然橡胶/丁苯橡胶轧花胶辊　份

配方	指标	配方	指标
高苯乙烯树脂	15	防老剂 A	1.0
天然橡胶	50	防老剂 DC-30	1.0
丁苯橡胶	35	石蜡	1.0
硫黄	2.5	白炭黑	60
氧化锌	5.0	立德粉	15



续表 4.2-44

配方	指标	配方	指标
硬脂酸	1.0	氧化镁	3.0
促进剂 M	1.7	凡士林	10.0
促进剂	1.2	·合计	202.4

表 4.2-45 全合成胶蓄电池胶壳 份

配方	指标	配方	指标
顺丁橡胶	30	轮胎再生胶	10
充油丁苯胶	70	硫黄	35
促进剂 D	2.5	固体古马隆树脂	6
促进剂 M	1.2	陶土	140
氧化镁	7	碳酸钙	60
硬脂酸	2	硫酸钡	50
石蜡	2	炭黑	5
沥青	10	合计	430.7

表 4.2-46 翻胎隔膜硫化机用胶囊 份

配方	指标	配方	指标
丁基橡胶 301	80	2402 树脂	10
氯化丁基橡胶	20	石蜡	1
中超炭黑	50	凡士林	5
氧化锌	10	合计	177
硬脂酸	1		

表 4.2-47 橡胶轨枕垫板 份

配方	指标	配方	指标
丁苯橡胶	100	硬脂酸	3.5
硫黄	3.4	碳酸镁	14
促进剂 DM	2.1	混气炭黑	30
促进剂 D	1.0	高耐磨炭黑	10
促进剂 M	0.5	改性硅铝炭黑(M-SAC)	15
防老剂 RD	1.0	陶土	27
氧化锌	5.0	合计	212.5

表 4.2-48 井下采煤电机车箱橡胶衬里 份

配方	指标	配方	指标
天然橡胶	20	石英粉	20
标准橡胶 20 号	30	硫酸钡	40
软丁苯橡胶	50	滑石粉	60
硫黄	26	固体古马隆树脂	7
促进剂 D	1.2	松焦油	5
硬脂酸	0.5	干燥剂	6
防老剂 D	1.5	含胶率/%	34.34

续表 4.2-48

配方	指标	配方	指标
氧化镁	4	合计	291.2
高耐磨炭黑	20	密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.51

1.6 牌号

1.6.1 品种划分原则

早期乳聚丁苯橡胶的名称是由德国丁钠橡胶（Buna）的命名演变而来的，称为 Buna-S，后在美国则将乳聚丁苯橡胶称为 GR-S。1961 年后，乳聚丁苯橡胶统称为 SBR。按国际合成橡胶生产者协会（IISRP）1953 年推荐的乳聚丁苯橡胶统一分类法，采用数字系列代表乳聚丁苯橡胶不同的品级和牌号。

乳聚丁苯橡胶按生产方法和成分作为分类依据。根据这种分类法，将热法和冷法聚合产品以及充油、充炭黑、充油充炭黑的乳聚丁苯橡胶划分在不同品级系列中；而对组成特殊的丁苯共聚物，如高苯乙烯丁苯橡胶、丁苯吡橡胶、羧基丁苯橡胶等，则分别称为 HS/B、PSBR 和 XSBR。每一种品级系列的牌号，按其门尼黏度、结合苯乙烯量、乳化剂、凝聚剂、防老剂和填充剂种类等特性参数划分。

丁苯橡胶的品种可概括为图 4.2-9。

1953 年以后，国际合成胶生产者会议研究丁苯橡胶的统一分类，采用数字代表丁苯胶的各个品种：

1000 系列　高温共聚丁苯橡胶
1100 系列　高温共聚充炭黑母炼胶，充油量 14 分或 14 份以下
1200 系列　高温共聚充油丁苯母炼胶
1300 系列　高温共聚充油充炭黑丁苯母炼胶
1500 系列　低温共聚丁苯橡胶
1600 系列　低温共聚充炭黑母炼胶，充油量 14 份或 14 份以上
1700 系列　低温共聚充油定本母炼胶
1800 系列　低温共聚充油充炭黑丁苯母炼胶，充油 14 份以上
1900 系列　其他丁苯橡胶
2000 系列　高温共聚丁苯胶乳
2100 系列　低温共聚丁苯橡胶

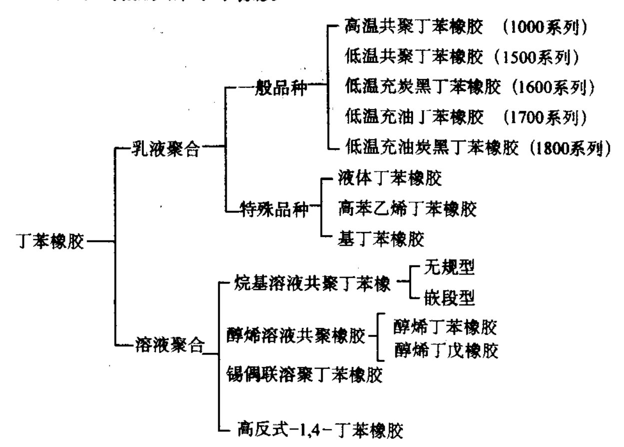


图 4.2-9 丁苯橡胶的品种划分

1.6.2 溶聚丁苯橡胶的品种牌号

溶聚丁苯橡胶品种可按苯乙烯含量、防老剂污染类型、橡胶门尼黏度进行划分。充油溶聚丁苯橡胶可按填充油的不同区分为污染型（填充芳烃油或高芳烃油）和非污染型（填充环烷烃油）两类，也可按填充油量进行划分。此外还有充油充炭黑溶聚丁苯橡胶品种。

溶聚丁苯橡胶的品种牌号列于表 4.2-49。

表 4.2-49　溶聚丁苯橡胶的品种牌号

牌号名称		结合苯乙烯/%	顺式-1，4含量/%	防老剂类型	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	填充油		炭黑		生产厂缩略名
						类型	质量份	类型	质量份	
JSR SL	552	24	20	非污染	55					JSR
SL	556	24	20	非污染	32					JSR
AF Sol	70	25	36	非污染	45					KC
	74	18	36	非污染	45					KC
	703	18	36	非污染	35					KC
	750	18	36	非污染	45	芳烃油	37.5			KC
	751	25	36	污染	45	芳烃油	37.5			KC
	752	25	36	非污染	45	环烷油	37.5			KC
	753	30	36	非污染	70	环烷油	20			KC
Buna SL	703	18	36	非污染	35					BW
	704	18	36	非污染	45					BW
	705	25	36	非污染	45					BW

2　顺丁橡胶（BR）

2.1　合成

2.1.1　丁二烯聚合

（1）自由基引发

自由基引发被用来合成聚丁二烯或丁二烯与丙烯腈和苯乙烯的共聚物。自由基聚合过程中，由引发剂分解而产生的初始自由基 R· 只参与大分子链增长的第一步反应：

$$R\bullet + M \longrightarrow R{-}M\bullet \xrightarrow{nM} R\leftarrow M \rightarrow_n M\bullet$$

随链增长的进行，初始自由基 R· 距反应中心越来越远，因此，对生成的聚合物分子的结构并无影响。自由基聚合过程中，决定聚丁二烯链节微观结构的主要因素是聚合温度，聚合温度对聚合产物中顺式-1，4-聚丁二烯、反式-1，4-聚丁二烯和 1，2-聚丁二烯含量的影响见表 4.2-50。

表 4.2-50　聚合温度对自由基引发聚丁二烯微观结构的影响

聚合温度/℃	链节含量/%		
	顺式-1,4-聚丁二烯	反式-1,4-聚丁二烯	1,2-聚丁二烯
-35	0	83	17
-15	4	79	17
5	10	72	18
50	15	62	23
65	20	56	24
100	27	51	22
175	37	43	20
223	43	39	18

从表 4.2-50 中可以发现，随着聚合温度降低，聚丁二烯中顺式-1，4-结构含量减少。在丁二烯与苯乙烯、丙烯腈等的自由基共聚过程中，对于丁二烯链段，同样也有上述微观结构与聚合温度的关系。

（2）阳离子聚合

阳离子聚合也是生成聚丁二烯的方法之一。在阳离子聚合的引发阶段，路易斯酸与水、卤化氢、烷基卤化物等作用时生成络合粒子或粒子对。在低介电常数的介质中，实际上不存在自由阳离子，此时链增长过程在反离子直接参加下实现。当丁二烯在铝、锡、钛、硼等卤化物作用下聚合时，一般都生成含反式-1，4 和 1，2-链节的微溶性聚丁二烯。阳离子聚合生成的聚合物的最大特点是产物不饱和度低，这在过程的开始阶段就已能看出。阳离子聚合时的副反应之所以具有这样独特的特征，其原因在于聚合物链的内双键对反应中心的活性与单体的活性相当。在聚合过程的任一阶段都会发生分子内环化反应，聚合物不饱和度也同时下降：

$$\sim CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH\overset{+}{C}H_2\sim \longrightarrow \sim CH_2{-}\overset{+}{C}H$$

（产物：$\overset{+}{C}H$ 连接 CH，CH 与 H_2C、CH_2 相连，H_2C—CH，CH_2—CH_2，CH=HC 组成六元环）

阳离子聚合过程中，在引发剂作用下，将发生聚合物链节的顺-反异构化以及氢原子迁移形成共轭双键的反应。

（3）阴离子聚合

这种类型的聚合过程中，活性中心的结构取决于金属（反离子）和聚合介质的性质，这种结构从弱极性金属-碳键变成实质上的自由粒子状态：

$$\sim\overset{-}{C}{-}\overset{+}{Me} \rightleftharpoons \sim\overset{-}{C}\quad\overset{+}{Me} \rightleftharpoons \sim\overset{-}{C}{-}\overset{+}{Me}$$

最早用于双烯烃聚合的引发剂是碱金属。许多研究都证明，在烃类介质中聚合时，聚丁二烯的微观结构取决于所用碱金属的性质（见表 4.2-51）。

表 4.2-51　不同碱金属引发聚合对聚丁二烯结构的影响

金属	链节含量/%		
	顺式-1,4-聚丁二烯	反式-1,4-聚丁二烯	1,2-聚丁二烯
锂	35	52	13
钠	23	45	32
钾	13	49	38
铷	7	31	62
铯	6	35	59

碱金属对形成1，4-链节的定向能力按如下次序递增，这也与它的电离电势的上升趋势一致：

Cs < Rb < K < Na < Li

3.9 4.2 4.3 5.1 5.4

锂及其有机衍生物对生成1，4-链节（包括顺式-1，4-链节）有特殊的功能。在烃类介质中，碳-锂键在很大程度上是共价键。锂的缺电子性一方面使其有可能与电子密度较高的分子（其中包括丁二烯分子）形成配位络合物；另一方面，也能使溶液中的有机锂化合物强烈缔合。

加入能使碱金属溶剂化的供电子化合物（醚、硫化物、胺等），会造成在锂及其衍生物作用下制得的聚丁二烯中的1，2-链节含量大为增加。在这种条件下的聚丁二烯的结构，与在钠或钾作用下生成的聚合物结构近似。双烯烃在烷基锂作用下于烃类介质中的聚合是离子配位过程，然而在溶剂化介质中以及在其他碱金属化合物参加下实现的过程，则属于阴离子过程。

(4) 离子-配位聚合

定向催化的发现，使我们得以合成出链规整性极高的单烯烃和双烯烃高分子聚合物，其中包括全部四种有规立构聚丁二烯：全同立构和间同立构-1，2-聚丁二烯以及反式和顺式-1，4-聚丁二烯。

在烷基铝和各种铬化合物（乙酰丙酮铬、羰基铬等）催化剂作用下，在铝/铬摩尔比较高时，得到的是全同立构-1，2-聚丁二烯。当降低催化剂各组分的摩尔比时，则生成间同立构聚合物。在三乙基铝和乙酰丙酮钒相互作用的产物存在下，合成出的仍然是间同立构聚合物。烷基铝和钒的卤化物或紫外线改性三氯化钛催化体系，能生成高相对分子质量反式-1，4-聚丁二烯。

在合成顺式聚丁二烯的各种催化剂体系中，只有钛、钴和镍系催化剂获得了实际应用，并建立了工业生产。钛系催化剂的有规立构性实质上取决于与钛原子成键的卤原子的性质：聚丁二烯中顺式-1，4-链节含量按 $TiCl_4$-$TiBr_4$-TiI_4 的次序从60%递增到90%。碘原子的存在是制备钛系催化剂的必要条件，只有这样，才能使聚丁二烯的聚合过程向生成顺式-1，4-链节的方向进行。含碘的钛系催化剂可以用烷基铝与碘化钛相互作用或混合碘氯化钛（TiI_2Cl_2、$TiICl_3$）相互作用的方法制备，也可以用四氯化钛加分子碘、碘化铝或烷基碘化铝的方法制备。

在工业生产中一般采用四碘化钛或混合碘氯化钛和三异丁基铝制备的催化剂。这种体系能保证以高速聚合，并得到几乎是理论量的聚丁二烯收率。由于过程的速度与铝/钛摩尔比的关系曲线在摩尔比为4～6范围内为一水平线，故这种催化剂在实际使用上较为简便。生成聚合物的相对分子质量取决于过程的温度，单体和催化剂的浓度以及催化剂各组分的配比。钛系聚丁二烯的特征是相对分子质量分布窄。

利用碘化钛合成的聚丁二烯实际上是线性的，约含90%的顺式-1，4-链节。反应混合物中加入诸如醚、胺和硫化物等供电子化合物，能提高其中反式-1，4-链节的含量。

使用以钴和卤化烷基铝为主的催化体系，可以制取顺式-1,4-链节含量达98%的聚丁二烯。最常用的有能溶于烃类的氯化钴与乙醇或吡啶的络合物、有机酸的盐类等。钴体系的特征是，只有在少量水或某些其他化合物（氯化铝、烯丙基溴化物等）存在下，丁二烯的聚合过程才以明显的速度进行。当含水量约为一氯二异丁基铝的20%（摩尔分数）时，活性最佳。加入水和上述其他化合物，在提高聚合速度的同时，还能提高聚合物的相对分子质量，并使其中的顺式-1，4-链节含量有所增加。

当采用钴体系进行丁二烯聚合时，生成的聚合物链数目比引入体系中的钴原子数目多许多倍，而聚合物的相对分子质量随转化率的提高变化不大。这些数据说明了在聚合进程中链转移的重要作用。用钴系催化剂生成的聚丁二烯的特征是支化度高，它随着转化率的提高而增大。钴系聚丁二烯的相对分子质量分布很宽。向反应物料内加入各种添加剂（主要是烯烃），能调节相对分子质量和相对分子质量分布。

制取顺式-1，4-聚丁二烯的镍系催化体系包括两种催化剂：以镍盐为主和以 π-烯丙基镍络合物为主的催化剂。前一种催化剂的代表是循环烷酸镍或辛酸镍与三烷基铝和乙醚三氟化硼相互作用形成的催化体系。这种催化剂的活性首先取决于各组分的配比。生成的聚丁二烯含98%顺式-1，4-链节，相对分子质量分布较宽。

近年来又发现了一种新型的有机过渡金属衍生物——π-烯丙基络合物，它的结构决定着双烯烃聚合时端部链节的结构。π-烯丙基络合物在一系列有机合成过程中都有催化活性，其中包括双烯烃的有规立构聚合。根据所采用的过渡金属以及与它成键的原子和原子团的不同，π-烯丙基络合物可以引发丁二烯生成1，2、反式-1，4或顺式-1，4-链节的聚合过程。生成的聚合物含98%顺式-1，4-链节。聚合物分子量可采用改变催化剂各组分的配比和聚合条件的方法调节。生成的聚丁二烯的特征是相对对分子质量分布宽。

2.1.2 聚丁二烯的生产工艺

(1) 液相和气相聚合

丁二烯在金属钠作用下的液相聚合过程是前苏联制取合成橡胶的最早的方法。后来又开发了气相聚合法，用以制取丁钠橡胶、丁钾橡胶和丁锂橡胶。

这类方法的工艺过程在文献中已作了详尽的描述。由于制取上述橡胶都采用间歇流程，需要耗费大量劳力，而且质量也不能适应现代轮胎和橡胶加工工业的要求，故其产量逐渐下降。

(2) 溶液聚合

在溶液中制取聚丁二烯的工业方法，都是以有机锂化合物或含变价金属（钛、钴和镍）的离子配位体系为基础的。这些过程的工艺过程包括如下的基本工序：单体和溶剂的精制，物料的配制（丁二烯与溶剂的混合），聚合，催化剂的脱活和加入防老剂，洗出聚合液中的残余催化剂，由溶液中分离聚合物，橡胶的干燥和包装。

在溶液中的有规立构聚合过程需要采用高纯度原料。丁二烯的含量应不低于99%（质量含量）。杂质含量必须严格控制。单体在使用之前再除去阻聚剂并进行共沸干燥。

丁二烯聚合时使用的溶剂有芳烃（甲苯）、环烷烃（环己烷）、脂肪烃（汽油）及其混合物。99%以上的溶剂都处于闭合生产循环中，只需要共沸干燥并蒸除在聚合过程中生成的高沸点产物。溶剂可通过活性氧化铝或分子筛进一步净化。

丁二烯和溶剂的含水量不应超过 10^{-5}。丁二烯在溶液中的初始浓度，是根据聚合时释放的热量（1512 kJ/kg）能否导出以及高黏度聚合液是否能够沿工艺管道输送而决定的。当采用芳烃溶剂时，配料中丁二烯的含量通常为10%～12%（质量分数）。在脂肪烃溶剂中可以稍高些，因为聚丁二烯在热力学不良溶剂中的溶液黏度降低。

用连续法使丁二烯和溶剂混合，制成的配料冷至-15～-20℃，这样可以抵偿释放出热量的40%～50%。聚合过程在一组串联的连续聚合釜内进行，釜内装有强制搅拌装置和冷却剂循环夹套。根据所用的催化剂体系的不同，催化剂组分可以分别加至配料内，在无单体时也可以预先配制成催化剂络合物。

在25～30℃的聚合时间一般为4～8 h，丁二烯的转化率根据所用催化体系的不同为80%～95%。聚合温度提高到35～40℃时，特别是在钛系催化体系下，会造成丁二烯齐聚

物产率的明显增加。

用直接蒸汽蒸出溶剂和未聚合的单体的方法从聚合液中析出聚合物。使用表面活性剂，以防止形成的胶粒粘接。使用振动筛和挤压脱水机脱除胶粒中的水分。

2.2 结构与性能

2.2.1 顺丁橡胶的结构

(1) 链结构

丁二烯聚合时有 1，4-键合和 1，2-键合两种键接方式，1，4-键合中还有顺式和反式两种结构。工业合成的聚丁二烯橡胶主要有顺式-1，4-聚丁二烯，反式-1，4-聚丁二烯，1，2-全同立构，1，2-间同立构和 1，2-无规等结构，图 4.2-10 列出了这些结构的结构式。实际使用的聚丁二烯橡胶一般都是上述几种结构的无规共聚物，例如镍系催化高顺式聚丁二烯橡胶含顺式-1，4-聚丁二烯 97%，反式-1，4-聚丁二烯 1%，1，2-结构 2%。

顺式-1,4-聚丁二烯　　反式-1,4-聚丁二烯

全同-1,2-聚丁二烯　　间同-1,2-聚丁二烯

图 4.2-10 聚丁二烯的结构

表 4.2-52 聚丁二烯的性质

聚合体	空间群	单体段	晶格常数/nm			晶角/(°)			相对密度(X射线)	熔点/℃	玻璃化温度/℃
			a	*b*	*c*	*α*	*β*	*γ*			
反式-1，4-聚丁二烯	假六方晶	(1)	0.454	0.454	0.49				1.02	148	-110～-90
顺式-1，4-聚丁二烯	单斜晶	4	46.0	95.2	0.86	90	109	90	1.01	1	-110
间同-1，2-聚丁二烯	斜方晶	4	109.8	66.0	0.514	90	90	90	0.96	155	-15
全同-1，2-聚丁二烯	六方晶	18	1.73	1.73	0.650	90	90	120	0.96	125	-15

表 4.2-53 聚丁二烯的结构

项目	顺式-1，4 %	反式-1，4 %	1，2-结构 %	玻璃化温度/℃
无规聚丁二烯	10	25	65	-45
乳液聚丁二烯				
低温（5℃）聚合物	13.0	69.9	16.5	-78
高温（65℃）聚合物	19.0	62.7	18.8	-86
低顺式聚丁二烯	35～40	50～60	5～10	-70

(2) 聚集态结构

聚丁二烯橡胶的 T_g 主要取决于分子中乙烯基的含量。聚丁二烯的一些物理性能和结构见表 4.2-52 及表 4.2-53。顺式-1，4-聚丁二烯的 T_g 为 -105℃，1，2-结构的为 -15℃。随 1，2-结构的增加，分子的柔性下降，T_g 升高，当 T_g 约为 -70℃时，聚丁二烯橡胶通常可以兼顾耐磨性和抗湿滑性，具有良好的综合性能。T_g 与乙烯基含量有如下的经验关系式：

$$T_g = 91V - 106$$

式中，V 为乙烯基含量。

全同-1，2-聚丁二烯和间同-1，2-聚丁二烯的等同周期小，分子链的柔性差，易结晶，熔融温度较高（分别为 125℃和 155℃）。反式-1，4-聚丁二烯的等同周期更小（0.49 nm），链柔性更差，结晶更容易，故其弹性差，强度大，熔融温度更高（约为 145℃）。顺式-1，4-聚丁二烯等同周期较长（0.86 nm），分子中碳碳单键较易旋转，尤其是双键旁的单键在双键的影响下更易内旋转，因而链柔性较好，顺式结晶的熔点为 1℃，低于天然橡胶的熔点。由于顺丁橡胶的结晶能力不强，所以自补强能力较小。实际使用的顺丁橡胶中都含有少量的非顺式结构。随非顺式含量增加，顺丁橡胶的结晶速度下降，这对补强不利，所以顺丁橡胶中顺式含量越高，结晶速度越快。如超高顺式聚丁二烯橡胶的抗拉强度比一般的顺式橡胶高。顺式-1，4-聚丁二烯在拉伸状态下有高定向熵和高结晶性，故有提高强度的作用。

(3) 相对分子质量及其分布

溶聚聚丁二烯的相对分子质量分布比乳聚的窄，一般分布指数 α 为 2～4，支化少，凝胶少。特别是烷基锂型催化剂聚合的橡胶相对分子质量分布更窄，约为 1.5～2。乳液聚合的聚丁二烯不仅相对分子质量分布宽，支化及凝胶也较多。一般而言，相对分子质量分布宽的聚丁二烯橡胶具有较好的工艺性能。相对分子质量分布越宽，塑炼的时间越短甚至不需塑炼，配合剂的加入也更容易。

2.2.2 顺丁橡胶的性能

顺丁橡胶的顺式-1，4-聚丁二烯含量高，分子结构比较

规整，分子链的柔性好，主链上无取代基，分子间作用力小，重复结构单位之间的距离较长（0.86 nm），在常温下以无定形态存在，在冷却或拉伸时可以结晶，但结晶的熔化温度低，正是出于这些结构特点，才赋予顺丁胶某些优异特性。以下分别讨论高顺式聚丁二烯橡胶和低顺式聚丁二烯的性能特点。

（1）高顺式聚丁二烯橡胶

由于高顺式聚丁二烯橡胶的顺式-1，4-结构含量高，分子结构较规整，主链上无取代基，分子间作用力小，分子中有大量可内旋转的C—C键，分子相当柔顺。同时分子中存在较多C═C键。

1）高弹性 高顺丁橡胶的弹性比天然橡胶、丁苯橡胶、乙丙橡胶、聚异戊二烯橡胶高，甚至在很低温度下分子链仍能自由运动，是目前橡胶中弹性最高的一种。从结构上看，材料的宏观弹性是微观分子柔性的体现，顺丁橡胶分子中存在大量可内旋转的C—C键，处于C═C键旁的单键比正常的单键更容易内旋转，再加上碳原子上只有氢原子而无其他取代基，分子间作用力很小，这就使得顺丁橡胶分子有高度的柔顺性。另外，主链上无取代基，单键内旋转阻碍小，分子间作用力又小，致使整个分子链或链段更容易运动，甚至在较低温度下，链段都能自由运动，所以顺丁橡胶能在很宽的温度范围内显示高弹性。

2）滞后损失和生热小 由于高顺丁橡胶分子链段的运动需要克服周围分子链的阻力和作用力小，内摩擦小，当作用于分子的外力去掉后，分子能较快回复至原状，因此滞后损失小，生热小。在橡胶制品特别是轮胎使用过程中，生成热对轮胎的性能和寿命十分重要。由于轮胎传热性差，变形时产生的热会逐渐积累起来，使轮胎温度越来越高，温度过高不但会使轮胎过早老化，甚至会把加固帘线烧坏，引起爆破。因此，生热低是选择轮胎（特别是高速行驶）胶料十分重要的条件。

3）低温性能好 低温性能主要表现在玻璃化转变温度（T_g）上。从结构上讲，天然橡胶分子主链上有甲基取代基，丁苯橡胶分子主链上有苯基取代基，而顺丁橡胶分子主链上只有氢原子而没有取代基，因而主链的柔性顺序是：丁苯橡胶＜天然橡胶＜顺丁橡胶。链段的活动能力和速度的顺序是：顺丁橡胶＞天然橡胶＞丁苯橡胶。结构的特点直接决定了三种橡胶的玻璃化转变温度：高顺丁橡胶的玻璃化转变温度约为－105℃；而天然橡胶为－73℃；丁苯橡胶为－60℃。高顺丁橡胶是通用橡胶中低温性能最好的一种。

4）耐磨性好 耐磨性除了与橡胶制品的物理性能，如强度、硬度、耐热性、耐撕裂性，化学性质，如耐老化性，耐臭氧龟裂、耐氧化等有关外，还与湿环境条件等多方面因素有关。顺丁橡胶与其他橡胶相比具有较好的耐磨性，对于需耐磨的橡胶制品，如轮胎、鞋底等，高顺丁橡胶特别适用。对橡胶耐磨性的研究还不能圆满解释其耐磨机理，对顺丁橡胶的高耐磨性，有人认为是由于其分子结构比较规整，容易结晶，从而使橡胶制品的硬度变大而造成的；也有人认为，顺丁橡胶分子的柔性好、弹性高，对摩擦表面的适应性强，从而磨耗量小。

5）耐屈挠性好 高顺丁橡胶制品在动态条件下耐裂口生成和耐老化性比天然橡胶优良。

6）对油类和补强填充剂的亲和性良好 与丁苯橡胶和天然橡胶相比，高顺式聚丁二烯橡胶可填充更多的操作油和补强材料，有较强的炭黑润湿能力，可使炭黑较好地分散，可保持较好的胶料性能。因而，即使大量地填充油和炭黑，它仍可以大体保持原来的物理力学性能。

7）模内流动性好 由于流动性较好，制品缺胶的情况较少。

8）混炼抗破碎能力强 在混炼过程中高顺丁橡胶门尼黏度下降的幅度比天然橡胶小得多，甚至比丁苯橡胶还要小。因此在需要延长混炼时间时，对胶料的口型膨胀及压出速度几乎无影响。

9）与其他弹性体相容性好 高顺丁橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶及氯丁橡胶都能互容。与丁腈橡胶的相容性不好，但可以按25%～30%并用，一般使用时，也不会超过此量，否则胶料的耐油性会下降。

10）水吸附性低 顺丁橡胶的吸水性低于丁苯橡胶及天然橡胶。这一性能可使顺丁橡胶用于绝缘电线等需耐水的橡胶制品。

尽管高顺丁橡胶的结构特点给其带来了许多优越的性能，但是这些结构同样造成了高顺丁橡胶的一些缺点。

1）抗拉强度和撕裂强度较低 高顺式橡胶的抗拉强度比天然橡胶和丁苯橡胶低，撕裂强度也比天然橡胶差，而与丁苯橡胶相近似。一般认为，聚合物的强度是由分子间的作用力和化学键强度所提供的，作为橡胶类聚合物来说，为了形成柔性链，提高链的活动性以取得高弹性，分子间作用力要小是必须的，在这方面顺丁橡胶分子主链上无极性取代基，分子间作用力比其他橡胶（例如天然橡胶、丁苯橡胶）都小，因此顺丁橡胶的力学强度比它们都低，顺丁纯胶硫化胶的强度只有5～8 MPa。但平常所见的顺丁配合硫化胶的强度为20 MPa左右，这是由于顺丁橡胶的结构规整，拉伸时可以结晶，从而提高了强度，即产生结晶补强作用。另一方面把顺丁橡胶制成某些橡胶制品，要加入50份左右的炭黑，炭黑对无定形的顺丁胶有一定的补强作用，但正因为顺丁胶属于结晶型橡胶，所以炭黑对它的补强作用不如非结晶型丁苯橡胶那样显著（丁苯橡胶经炭黑补强后，其强度可达25～30 MPa）。

2）抗湿滑性较低 关于抗湿滑性的影响因素的研究较少，但是根据经验我们知道，凡是弹性、耐寒性、耐磨性愈好的橡胶，它的抗湿滑性愈不好。可以认为抗湿滑性是随链的柔性增大而降低的，抗湿滑性对于橡胶能否用作高速行驶轮胎和刹车安全十分重要。高顺丁橡胶在轮胎胎面中掺用量较高时，在车速高、路面平滑或湿路面上使用时，易造成轮胎打滑，此缺点是一个需要克服的问题。

3）老化后易崩花掉块 从分子结构上看，橡胶分子主链上含双键越多越容易氧化，顺丁橡胶的分子主链上双键较多，与之相应，双键旁的α-氢也较多，所以它的耐老化性能理应是不好的。实际上，顺丁生胶的感光老化性能是很差的，例如，门尼黏度为47的生胶经150 h日晒后，距表层0～5 mm处生胶的门尼黏度剧增至109，凝胶含量也由原来的0.6%剧增至38%，这种生胶表面粗糙，黏性完全丧失，极难包辊，实际上根本不能混炼加工。生胶老化主要是在短波长紫外线影响下的氧化作用，氧最后也参加了高聚物的交联结构。顺丁胶老化后主要是变硬、发脆，这在用于轮胎胎面胶时比较明显。顺丁橡胶轮胎在使用后期产生崩花、掉块、易于刺穿、刮伤现象，可能就是由于顺丁胶发生光、热老化的共同作用所引起的。顺丁胶的耐老化性能可以通过配方设计来改善，如采用新型防老剂：亚甲基4426-S［硫代双-(3,5二叔丁基）4-羟基苄］来改善。

4）加工性能欠佳 和天然橡胶、丁苯橡胶相比，顺丁橡胶的加工性能较差，重要原因之一可能是顺丁橡胶的分子结构特点所引起。顺丁生胶在塑炼过程中不容易断链，使塑性不易随塑炼时间加长而增大，这就影响胶料的吃料速度和混匀程度。由于分子链柔性大，橡胶弹性高，容易在塑炼机上反复形变而不塑化，这就影响了辊筒工艺、挤出速度和成形工艺。因顺丁胶是规整性高可以结晶的橡胶，在塑炼过程中有可能随辊筒取向而结晶，这样增加了橡胶的硬度，从而

影响辊筒工艺、挤出速度和成形工艺。同时，高顺丁橡胶对加工温度有较大的敏感性，易产生脱辊现象，从而给加工造成一定的困难。当然，除分子结构外，橡胶的平均相对分子质量、相对分子质量分布、凝胶含量以及分子是否支化，也是影响加工性能的重要因素。因此，可以通过调节上述因素来改善顺丁胶的加工性能。生产中也可采用并用的办法来改善加工性能，如顺丁橡胶一般需与天然橡胶或丁苯橡胶并用。

5）冷流性大　由于高顺丁橡胶分子间作用力小，分子支化较少以及高相对分子质量部分较少，使得生胶或未硫化的胶料在存放时较易流动。这对生胶包装、储存和半成品的停放都需有较高的要求。

（2）低顺式聚丁二烯橡胶

低顺丁橡胶含1，2-结构低者（含量一般在10%以下），其相对分子质量分布较宽，冷流倾向较大，工艺性能不如高顺丁橡胶，如包辊性及黏着力差。其物理力学性能基本与高顺丁橡胶接近，但弹性较低，生热较大。低顺丁橡胶含1，2-结构高者（含量一般在35%～55%），即所谓的中乙烯基聚丁二烯橡胶。抗湿滑性能及抗热氧老化性能优于高顺丁橡胶。强度、伸长率和耐磨性稍有下降，且具有以锂为催化剂聚合的丁二烯橡胶相对分子质量分布宽的缺点，因此工艺性能较差，即包辊性差，黏合力低，冷流性大。

低顺丁橡胶的主要优点如下。

① 并用性能较高顺丁橡胶好。它可与天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶并用。

② 无结块现象。低顺丁橡胶加工时不需调整门尼黏度，加工时，无黏度不均现象。

③ 对油类和补强填充剂的亲和性良好。在大量填充油和炭黑时，物理力学性能下降较少，因此，可以降低胶料成本。

④ 回弹性大，生热少，永久变形小。适宜作高弹性制品。

⑤ 耐磨性较好。

⑥ 硫化平坦性好。利用这一优点可与天然橡胶并用，达到高温硫化。

⑦ 低温压缩变形性能好。低顺丁橡胶的低温压缩永久变形比高顺丁橡胶小，这是高、低顺丁橡胶性能上的最大的差异。

⑧ 耐老化性和耐油性比天然橡胶好。

⑨ 动态性能好。

低顺丁橡胶的缺点如下。

① 加工性能较差。低顺丁橡胶的加工性能不及天然橡胶和丁苯橡胶。

② 抗拉强度和撕裂强度较低。因此，低顺丁橡胶很少单独使用，一般与其他橡胶并用。

③ 抗崩花掉块、抗刺穿和抗滑性不良，因此，低顺丁橡胶用于轮胎胎面时，必须与天然橡胶或丁苯橡胶并用，同时选择适当的配合剂，以获得较好的使用性能。

2.3 用途

2.3.1 轮胎

由于顺丁橡胶比天然橡胶和丁苯橡胶具有更优良的耐磨性、弹性、低温性能和耐老化性能，因此，它特别适合作轮胎尤其是胎面材料。掺用顺丁橡胶的轮胎胎面，在苛刻的行驶条件（车速高、路面差、气温低）下，可以显著改善耐磨性和使用寿命，提高轮胎行驶里程。顺丁橡胶用于制造轮胎时要注意以下一些问题。

① 顺丁橡胶用于制造车用轮胎胎面时，一般与丁苯橡胶（或充油丁苯橡胶）并用，并用量常为35%～50%；用于载重轮胎胎面时，一般与天然橡胶并用，并用量为25%～50%。当并用量达50%时，硫化胶亦可获得良好的物理力学性能。用于重型越野轮胎胎面时，以天然橡胶与顺丁橡胶之比为75/25的并用比例较好。

② 由于顺丁橡胶的抗拉强度和撕裂强度较低，轮胎行驶后期因老化易产生崩花掉块和刺伤现象，所以在配方中除使用防护效果较好的防老剂4010NA外，应采用“低硫高促”硫化体系。在掺用顺丁橡胶的胶料中，硫黄用量低于1%或使用不溶解硫黄时，硫化胶的物理力学性能不变；而硫黄的浓度超过1%时，则会引起硫化胶物理力学性能下降。因此，不同胶料和胶层如帘布层、缓冲层和胎面在硫化时不能忽视硫黄的扩散现象。

③ 在顺丁橡胶与天然橡胶并用的胎体胶料中，为了提高胶料硬度，从而减少胎体中的生热，建议使用较高的硫黄用量。

④ 从提高掺用顺丁橡胶胎面的耐磨性和抗刺伤性考虑，最好使用高结构耐磨炉黑或高结构中超耐磨炉黑；或者使用超耐磨炉黑或高耐磨炉黑55份与白炭黑10份并用的补强体系。国内一般使用中超耐磨炉黑单用或中超耐磨炉黑与易操作槽黑并用，其耐磨效果亦较好。

⑤ 掺用顺丁橡胶的轮胎胎面胶料，在混炼时应特别注意使配合剂分散均匀。混炼通常分两段进行，一段是将生胶预塑炼约0.5 min，在第二段中先加入全部配合剂，然后再加炭黑进行混炼，混炼时间约3～4 min，使胶料温度达到120℃，操作油在混炼即将结束时加入。

2.3.2 压出制品

顺丁橡胶与充油丁苯橡胶并用制造压出制品时，胶料加工性能（压出速度、收缩率和表面性能）和弹性较好。

2.3.3 鞋底

顺丁橡胶因具有良好的耐磨性、耐屈挠龟裂性和弹性，适于制造白色或透明鞋底。

2.3.4 胶布

顺丁橡胶用于制造胶布，硫化胶的弹性和耐臭氧性较好。与充油丁苯橡胶并用时，并用量一般为15%～30%，随并用比增大，胶料粘辊性减小，加工性能也越好，硫化胶的抗拉强度和硬度增加，永久变形、压缩永久变形和弹回形变好，而耐臭氧性能不变。而天然橡胶与充油橡胶并用制造胶布时，上述性能较差。

2.3.5 其他

1）腻子　低顺丁橡胶除了用于轮胎制造以及各种橡胶制品外，由于其与矿物油和植物油良好的相容性，在许多有机溶剂中有良好的溶解性，还适合作腻子的添加剂用，以改善其柔韧性和耐磨性。

2）油漆　与醇酸树脂并用，顺丁橡胶可以防止油漆表面生成皱纹。

3）苯乙烯树脂改性　由于顺丁橡胶与苯乙烯树脂相容性好，它可用于改善苯乙烯树脂的柔韧性。

4）漆布　顺丁橡胶亦用于漆布（油毡）制造以及在纺织工业中作为浸渍剂。

5）白胎侧　顺丁橡胶与氯丁橡胶并用提高低温性能效果良好，可用于制造白胎侧。顺丁橡胶也可与氯磺化聚乙烯橡胶并用。

2.4 其他品种

如前所述，由于顺丁橡胶固有的结构特征，使它具有一系列优异的性能，但同时给顺丁胶带来了一些性能缺陷。围绕着改善顺丁橡胶的性能，进行了大量的研究工作，形成了一些聚丁二烯橡胶的其他品种。其中比较有成效的是反式1，4含量为9%～10%的顺丁橡胶，和乙烯基含量（即1，2结构）为30%～50%的中乙烯基聚丁二烯。前者在抗张强



度、抗撕裂强度和冷流性等方面有所改善。后者则在弹性、耐磨、抗湿滑性以及加工性能等方面综合性能比较好。同时，充油高顺式聚丁二烯橡胶和充油充炭黑顺丁母炼胶也能较好地兼顾顺丁橡胶的优点并弥补它的不足。其他的聚丁二烯橡胶品种还有：乳聚聚丁二烯橡胶、羧基丁二烯橡胶、丁钠橡胶、丁锂橡胶和醇烯橡胶。

2.4.1 反式-1，4含量为9%～10%的顺丁橡胶

高反式-1，4-聚丁二烯由于分子结构规整，对称性高，重复结构单位之间的距离小（0.49 nm），所以很容易结晶，其抗拉强度和抗撕裂强度大大超过高顺式-1，4-聚丁二烯。而高顺式-1，4-顺丁橡胶，由于其分子结构也很规整，容易结晶，而且结晶聚合物的熔点随顺式-1，4-顺丁橡胶含量的降低而降低（例如顺式-1，4含量为100%时 $T_m=1℃$，顺式-1，4含量为75%时 $T_m=-19℃$）。在高顺式-1，4-聚丁二烯分子链中引入反式-1，4链节，可以破坏高顺丁分子链的规整性，阻碍其结晶，这样既有利于炭黑补强，也有利于弹性的发展。顺丁橡胶的抗拉强度和抗撕裂强度均随反式-1，4含量的增加而提高，生成热和硬度随反式-1，4含量的增加而变大。考虑到橡胶的综合性能，反式-1，4含量以9%～10%为宜。反式-1，4含量为9%～10%的顺丁橡胶和普通高顺式顺丁胶的性能对比见表4.2-54。

表4.2-54 反式-1，4含量为9%～10%的顺丁橡胶与高顺式顺丁橡胶的性能比较

项目		反式-1，4-含量为9%～10%的顺丁橡胶	高顺式顺丁橡胶
微观结构	顺式-1，4-结构/%	90	98
	反式-1，4-结构/%	9	1
	1，2-结构/%	1	1
生胶质量	特性黏度	2.2	2.7
	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	43	45
	灰分/%	0.1	0.1
	相对密度/20℃	0.915	0.91
	挥发分/%	<0.3	<0.3
	T_m/℃	8.5	-4.5
	脆化温度/℃	-70	-70
硫化胶性能	300%定伸强度/MPa	11.7	9.1
	抗拉强度/MPa	20.8	18.5
	伸长率/%	470	520
	硬度（邵氏A）	66	67
	抗撕裂强度/kN·m⁻¹	41	30
	永久变形/%	7.0	3.0
	回弹性/%	66	65
	磨耗指数	217	166
	生成热/℃	22	19

由表4.2-54可见，高反式聚丁二烯橡胶的特点是：①抗撕裂强度大（约比高顺丁橡胶大10 kN/m）；②抗拉强度大（约比高顺丁橡胶高2～3.5 MPa）；③不冷流（比高顺丁橡胶好）；④收缩性小（比高顺丁橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶都小）；⑤挤出性能好（挤出膨胀小，形状保持好）。显然这种结构改性对提高顺丁橡胶的强度是有利的，而且能克服高顺丁胶抗撕裂强度较低的缺陷。但这种改性胶的抗湿滑性仍未得到根本的改进，轮胎胶料的抗湿滑性是高速行驶车辆的重要安全问题，所以后来研究精力转向中乙烯基聚丁二烯橡胶。

2.4.2 中乙烯基聚丁二烯橡胶

中乙烯基聚丁二烯是指在顺丁橡胶分子中引入1，2-链节，丁二烯以1，2加成方式进入主链后，乙烯侧基就成为主链的侧基，其结构如下：

$$-\!\!\left(CH-CH=CHCH_2\right)_n \longrightarrow -\!\!\left(CH_2-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{|}{CH}}\right)_n$$

实际上就是等于把高顺式-1，4-聚丁二烯分子中的1，2链节增加到50%左右，其余链节仍保持顺式-1，4-结构。分子链中引入乙烯侧基，这就增大了碳碳单键（由乙烯侧基的阻碍）内旋转的阻碍改变了分子间的作用力，降低了链的柔性，破坏了链的规整性，削减了结晶能力，使之成为无定形橡胶。这样，玻璃化转变温度（耐寒性）、弹性、耐磨性等与分子链柔性有关的性能都发生了转变，赋予了这种聚丁二烯橡胶较好的综合性能。目前中乙烯基聚丁二烯有乙烯基含量为42%、48%和63%三种。

在研究顺丁橡胶性能的过程中，发现各种橡胶的玻璃化转变温度（取决了分子链的柔性，柔性愈大，玻璃化转变温度愈低）和橡胶的基本性能之间存在着一定关系。当橡胶玻璃化转变温度为-70℃左右时，能同时兼备良好的耐磨性、弹性和抗湿滑性，例如天然橡胶和溶液聚合的丁苯，其综合性能较好，它们的玻璃化温度分别为-73℃和-70℃。各种橡胶的基本性能随其玻璃化转变温度（T_g）呈有规律性的变化，随着 T_g 的降低，橡胶的弹性、耐磨性、耐寒性及扩散速率变好，而抗湿滑性和加工性能变坏，反之亦然。这就说明橡胶的基本特性可以用单一的物理常数 T_g 来表示。顺丁橡胶的 T_g 为-110℃，所以呈现突出的弹性、耐磨性和耐寒性，然而其抗湿滑性和加工性在通用橡胶中却是最差的。

各种聚丁二烯的玻璃化转变温度与其分子链的1，2链节即乙烯侧基含量成线性关系。研究发现，当橡胶的玻璃化转变温度 T_g 为-50～-70℃范围时，相当于聚丁二烯分子中乙烯基含量为35%～55%。对这种橡胶的硫化胶进行性能测试以及轮胎里程实验表明，它具有良好的牵引力、抗拉强度、抗撕裂性和类似于丁苯橡胶的抗湿滑性，而耐磨性及其他物性相当于或优于目前的丁苯橡胶（60份）和高顺丁（40份）混用胶或溶液聚合丁苯橡胶。这种橡胶的加工性能好，硫化容易，并可完全采用丁苯橡胶的加工硫化方法。里程试验表明，它既保持了高顺丁橡胶的优良特性（轮胎行驶时，比其他橡胶轮胎温度低1～2℃），且无胎面破裂，行驶里程约比丁苯橡胶胶高10%，并可单独用于制造轮胎。

2.4.3 充油高顺式聚丁二烯橡胶

充油高顺式聚丁二烯橡胶改进了加工性能和物理力学性能，降低了成本。它主要用于制造轮胎、鞋底、胶管及其他工业制品。用于充油顺丁橡胶的油品有脂烃、环烷烃、芳烃及高芳烃等类别。影响充油高顺丁橡胶性能的因素如下。

1）充油方法　充油方法一般有两种：一是直接在挤压机前充油，此种方法所得充油胶的质量不均匀，目前很少采用。另一种方法是在橡胶凝聚前充油。不同充油方法对充油高顺丁橡胶性能的影响是很大的（见表4.2-55）。

2）油品种类　油品的种类对充油高顺丁橡胶的质量和加工性能都有很大的影响，可以用于充油高顺丁橡胶的油品有植物油、煤焦油、煤焦油沥青、矿物油和石油馏出物等。油品选择的原则如下：

① 挥发性小；

② 与橡胶混容性好；

③ 闪点较高，一般应高于235℃；



④ 凝固点要尽量低，以保证充油高顺丁橡胶的耐寒性。

表 4.2-55　充油方法对充油高顺丁橡胶性能的影响

物理力学性能	油在凝胶前加入	油在挤压机前加入
300%定伸应力/MPa	7.5	6.0
拉伸强度/MPa	14.8	13.5
相对伸长率/%	565	550
扯断伸长率/%	12	12
回弹性/%	44	43
硬度（TM-2）	56	54

注：使用油品为芳香油。

3）充油量　通常，充油量的多少应根据高顺丁橡胶的用途和使用性能而定。基础橡胶门尼黏度高，充油量可相应增加。充油量对高顺丁橡胶性能的影响见表 4.2-56。

表 4.2-56　充油量对高顺丁橡胶性能的影响

物理力学性能	充油量，kg 油/100 kg 橡胶				
	0	15	25	35	50
门尼黏度（120℃）	69	60	56	52	51
300%定伸强度/MPa	9.2	10.9	9.7	7.9	7.2
拉伸强度/MPa	19.3	18.6	17.5	15.5	15.2
相对伸长率/%	500	450	475	475	550
回弹性（20℃）/%	55	59	57	55	54
回弹性（100℃）/%	56	62	61	61	63
硬度（TM-2）	60	60	57	57	54
生热（试样内温度）/℃	180	160	150	146	122

4）基础胶门尼黏度　基础胶门尼黏度决定着最佳充油量，直接关系到充油顺丁橡胶的物理力学性能。常采用的门尼黏度范围是 70～120，一般为 80 左右。

2.4.4　充油充炭黑顺丁母炼胶

炭黑被油润湿的速度大于被胶料润湿的速度，所以在充油顺丁橡胶中炭黑的分散要比在未充油顺丁橡胶中容易进行。这是充油充炭黑顺丁母炼胶的一个重要优点。充油充炭黑顺丁母炼胶主要用于制造轮胎、输送带、胶辊和其他制品。

根据母炼方法的不同，一般将充油充炭黑顺丁母炼胶分为两类：以烃类为介质的溶液母炼胶和以水为介质的溶液母炼胶。

炭黑的选择对充油充炭黑顺丁母炼胶的性能有很大的影响。炭黑粒径越小，配合时胶料黏度越高，硫化胶的定伸应力、硬度也越高，但扯断伸长率和回弹性下降；炭黑 pH 值越低，硫化速度越慢；炭黑吸碘量越大，则活性越大，补强效果越好。充油充炭黑顺丁母炼胶常采用的炭黑有高结构高耐磨炉黑、高结构中超耐磨炉黑、中超耐磨炉黑和中中超耐磨炉黑。

2.4.5　乳聚聚丁二烯橡胶

前面提到聚丁二烯橡胶有多种聚合方法，乳聚聚丁二烯橡胶就是用乳液聚合法制得的聚丁二烯橡胶。这里不再介绍聚合的配方与工艺问题。

乳聚聚丁二烯橡胶的微观结构为：顺式-1，4 含量 14%，反式-1，4 含量 69%，1，2-链节含量 17%。各种链节在聚合物分子中均呈无规分布。

乳聚聚丁二烯的主要特点是加工和共混性能好，与其他双烯烃聚合物，如氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶等并用，显示出优良的抗屈挠、耐磨和动态力学性能。

乳聚聚丁二烯橡胶主要用于对耐磨性和低温屈挠性要求高的橡胶制品。

2.4.6　羧基丁二烯橡胶

羧基丁二烯橡胶是丁二烯与丙烯酸类不饱和酸（如丙烯酸、甲基丙烯酸）的共聚物。羧基丁二烯橡胶的序列分布形式主要有无规、嵌段和端羧基三种。羧基丁二烯橡胶具有优良的耐油和耐低温性能，良好的粘接性和成膜性。可用硫黄硫化，也可用金属氧化物或其他环氧化合物等硫化。这类橡胶能进一步形成离子聚合体。羧基丁二烯橡胶主要用于制作耐油制品、粘接材料或作为其他橡胶的改性剂。

2.4.7　丁钠橡胶

丁钠橡胶是以金属钠为引发剂，由丁二烯气相或液相聚合制得。它是聚丁二烯系列产品中较早工业化的一个品种，具有良好的耐磨性和抗屈挠性，但弹性低，黏着力小，耐寒性差。丁钠橡胶的微观结构为：1，2-链节 65%～70%，反式-1，4 含量 15%～25%，顺式-1，4 含量 10%～15%。

丁钠橡胶主要用于制备工业胶板、胶管、胶垫、压出制品以及胶鞋等。也可应用于机械、石油加工和电机制造等工业部门。

2.4.8　丁锂橡胶

丁锂橡胶是以金属锂为引发剂，由丁二烯气相聚合制得。它具有突出的耐寒性能。丁锂橡胶硫化胶配方及硫化胶的物理力学性能见表 4.2-57。

表 4.2-57　丁锂橡胶硫化胶配方及硫化胶的物理力学性能

项目	配方 1	配方 2	配方 3
组成/份			
生胶	100	100	100
高耐磨炉黑	50	60	50
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	4	2.5	4
六线油	10	—	10
促进剂 CZ	1.0	—	1.0
硫黄	1.5	1.5	1.5
促进剂 M	—	1.5	—
沥青	—	5	—
硫化胶物理力学性能			
生胶门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	28～38	47～50	47～50
灰分/%	<0.5	<0.5	<0.5
300%定伸强度/MPa	10.6	11.4	—
拉伸强度/MPa	14.3	16.3	16.1
扯断伸长率/%	416	564	568
永久变形/%	4	6	11
硬度（邵氏 A）	70	68	65

2.4.9　醇烯橡胶

醇烯橡胶是由醇烯引发剂制得的双烯烃聚合物或共聚物。醇烯橡胶的反式-1，4 结构含量较高，凝胶少，纯度和结晶度高，室温下不冷流，刚性好，且易与天然橡胶及丁苯橡胶并用。醇烯橡胶的硫化胶力学性能优良，抗撕裂性、耐屈挠性和抗湿滑性较好，适于制造轮胎。但其引发剂用量大，价格较贵。



2.5 配合

2.5.1 基本配方

按国家标准 GB 8660—88 规定，顺丁橡胶硫化配方如表 4.2-58 所示。

该配方与国际标准 ISO2476—1980 和美国 ASTM D3189—82 规定的基本配方相同。至于配合时的料量、原材料、采用的混炼设备、工艺条件以及需测试的项目、性能实验方法等，均应按要求选用的某种标准规定进行。

表 4.2-58 顺丁橡胶硫化基本配方

组分	质量份	组分	质量份
顺丁橡胶(BR 9000)	100.00	炭黑(ASTM IRB No.6)	60.00
硬脂酸	2.00	促进剂 TBBS	0.90
氧化锌	3.00	硫黄	1.50
操作油(ASTM 103 型)	15.00	合计	182.40

2.5.2 配合技术

(1) 硫化体系

采用硫黄/促进剂硫化体系时，硫黄用量为 0.3~1.5 份。高顺丁橡胶用最适宜的促进剂为次磺酰胺类，例如促进剂 CZ、NOBS 和 DIBS 等。其中 CZ 的硫化速度越较快；DIBS 较慢，用量需增大。这三种促进剂对其硫化胶的物理力学性能的影响大致相似。促进剂用量随硫黄用量而变化。

使用非硫黄硫化体系时，用过氧化二异丙苯（DCP）硫化速度较慢，但用二硫化四甲基秋兰姆时，硫化速度较快。老化后，硫化胶的抗拉强度、伸长率和硬度的变化均较小，而使用 DCP 硫化时，硫化胶老化后的硬度不变，而抗拉强度下降较大。高顺丁橡胶采用非硫硫化体系，其产品的耐老化性能优于硫黄/促进剂硫黄体系（见表 4.2-59）。

表 4.2-59 不同硫化体系的高顺丁橡胶性能比较

项目	配方		
	1	2	3
组分/份			
顺丁胶 BR01	100.0	100.0	100.0
氧化锌	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0
中超耐磨炭黑	50.0	50.0	50.0
过氧化二异丙苯	3.0	—	—
促进剂 TT	—	3.0	—
促进剂 CZ	—	—	1.0
硫黄	—	—	1.5
硫化条件（145℃）/min	80	20	20
老化前			
300%定伸强度/MPa	12	14.8	10.1
抗拉强度/MPa	21.2	19	22.7
伸长率/%	440	360	540
硬度（邵氏 A）	60	66	62
100℃、96 h 老化后变化			
100%定伸强度/%	+35	+63	—
拉伸强度/%	-76	-36	-63
伸长率/%	-56	-45	-83
硬度/%	0	+1	+13
永久变形/%	2	2	3
压缩永久变形（70℃、22 h）/%	8	8	38
撕裂强度/kN·m^{-1}	34	43	46
弹回率/%	55	56	53

掺用高顺丁橡胶的胎面胶，由于老化后抗撕裂性急剧下降，伸长率降低，硬度增大，所以在轮胎使用后期容易崩花掉块，从而影响轮胎使用寿命。为了提高高顺丁橡胶耐老化性能，除选用适当的防老剂外，更重要的是选择适当的硫化体系，以改善高顺丁橡胶的交联结构。降低硫黄用量可以生成较多的单硫键，减少多硫键，从而使整个交联结构稳定。

降低硫黄用量，相应增加促进剂用量，可以保持胶料定伸强度不下降，老化前硫化胶各项主要物理力学性能指标不受影响。老化后的抗拉强度、伸长率、抗撕裂强度、屈挠和磨耗等指标显著地改善，硫化平坦性亦好。

顺丁橡胶与硫黄一起硫化，在 140~160℃下进行硫化时会发生顺-反式异构化。顺式结构含量下降多时，会在一定程度上影响其力学性能。

(2) 补强体系

未加补强填充剂时，高顺丁橡胶胶料的强度较低。炭黑是最好的补强填充剂，但也可以使用白色填料如白炭黑、陶土和碳酸钙等作浅色橡胶制品的补强填充剂。

炭黑品种以及用量对掺用高顺丁橡胶的胎面胶的耐磨性和抗刺伤性能具有十分重要的影响。采用高结构高耐磨炉黑或者增加高耐磨炉黑用量，均可提高胎面胶的抗崩花掉块和抗刺伤性能。在掺用高顺丁橡胶的胎面胶中，中超耐磨炉黑单用或与易操作槽黑并用的补强填充体系，胶料抗拉强度比单用中超耐磨炉黑的要高。表 4.2-60 列出来不同补强体系对轮胎制品补强效果的影响。

顺丁橡胶具有能接受大量填充剂的特点，这对工艺性能和经济性的改善都有利，在配方设计时应予注意。不同品种炭黑的补强效果见表 4.2-61。

(3) 增塑体系

高顺丁橡胶配合大量炭黑时，加入操作油可以改善加工性能，并降低胶料成本。因此，操作油对高顺丁橡胶的应用具有重要的意义。常用的操作油有芳香油、环烷油、石蜡油和锭子油等。

加入操作油的胶料，其焦烧时间延长，特别是加入芳香油的胶料，焦烧时间最长。使用芳香油时，硫化胶 300%定伸强度降低；使用锭子油的定伸强度和硬度均较高；使用石蜡油的老化性能不良。操作油品种对高顺丁橡胶的物理力学性能影响见表 4.2-62。

当高顺丁橡胶使用高耐磨炉黑 50 份时，操作油对胶料物理力学性能的影响如下。

1）门尼黏度　胶料门尼黏度随操作油用量的增加和混炼时间的延长而下降；随操作油的芳香成分的增加而变大，其顺序是：芳香油 > 环烷油 > 石蜡油。

2）焦烧　操作油的加入可使焦烧时间延长，加工性能稳定。

3）定伸强度　定伸强度下降，但各种操作油对定伸强度影响的差别不显著。



表 4.2-60　不同补强填充体系对轮胎制品的补强效果

方　　案	1	2	3	4	5	6
特征	50%顺丁 高耐磨炉黑 28 中超耐磨炉黑 25	70%顺丁 高耐磨炉黑 28 中超耐磨炉黑 25	70%顺丁 中超耐磨炉黑 50	70%顺丁 高结构高耐磨炉黑 15 高结构中超耐磨炉黑 35	70%顺丁 高结构中超耐磨炉黑 50	70%顺丁 中超耐磨炉黑 35 易操作槽黑 25
拉伸强度/MPa	22～23.5	17.9～18.9	19.5～20.6	18.4～18.9	19.9～20	20.4～21.5
伸长率/%	578～616	565～580	604～618	549～590	555～585	621～625
300%定伸强度/MPa	8～9.5	6.5～7.7	6.6～7.1	7.1～8	8.3～9.1	6～7
硬度（邵氏 A）		57	56	57	58	58
永久变形/%	8～10	7～8	9	6～7	7～8	11～12
撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	106	85	78	—	80	94
老化系数	0.97～0.98	0.94～1.05	0.94～1.03	0.92～0.98	0.91～0.92	0.89～0.92
表面硬度	—	57	56	57	58	58
阿克隆磨耗厘米/$cm^3 \cdot (1.61\ km^{-1})$	0.058	0.040	0.025	0.021	0.031	0.028

表 4.2-61　不同品种炭黑对顺丁橡胶硫化胶的补强效果

项目	ISAF	HAF	FEF	SRF	MPC
硬度（邵氏 A）	55	54	54	44	49
拉伸强度/MPa	22.4	20.2	16.9	13.8	14.1
300%定伸强度/MPa	5.2	5.7	5.7	2.3	2.8
扯断伸长率/%	680	610	610	800	670

注　配方为顺丁橡胶 100 份；氧化锌 5 份；硬脂酸 1.5 份；促进剂 DM2 份；炭黑 40 份；硫黄 1.5 份。

4）伸长率　操作油使胶料的伸长率增大，顺序是：芳香油 > 环烷油 > 石蜡油。

5）硬度　操作油降低胶料的硬度。

6）抗拉强度　随油量增加，抗拉强度下降，使用 10～15份芳香油或环烷油时，抗拉强度一般下降不大。

7）撕裂强度　用量低时比不加油时好，油量增加，撕裂强度也不降低。

8）耐磨耗　操作油用量达 15 份时，磨耗性能比无油时要好。

9）弹回率　随油量增加而下降。

表 4.2-62　操作油品种对高顺丁橡胶物理力学性能的影响

试　验　项　目		芳香油	环烷油	石蜡油	锭子油	空白试验
门尼试验	$ML_{1+4}^{100℃}$	48	49	49	51	97
	VM（125℃）最低门尼黏度	34	34	33	35	71
	t_5/min	41.7	34.7	31	31.25	20.4
	t_{25}/min	45.7	38.8	34.8	34.7	23.8
	t_{30}/min	4	4.1	3.9	3.5	3.4
	正硫化时间（145℃）/min	30	30	30	30	30
老化前	100%定伸强度/MPa	1.3	1.3	1.2	1.4	2.5
	300%定伸强度/MPa	4.6	5.6	5.5	6.1	11.9
	拉伸强度/MPa	17.6	17.8	18.5	17.2	21.8
	伸长率/%	620	620	640	640	420
	硬度（邵氏 A）	50	50	48	53	63
70℃、96 h 热空气老化后变化	100%定伸强度/%	+23	+50	+41	+73	+33
	300%定伸强度/%	+22	+51	+50	+18	+42
	拉伸强度/%	-11	-8	-31	-15	-2
	伸长率/%	-20	-27	-31	-14	-24
	硬度变化/%	+8	+8	+9	+9	+5

续表 4.2-62

试验项目	芳香油	环烷油	石蜡油	锭子油	空白试验
永久变形/%	5	5	5	5	4
压缩永久变形/%	17	15	17	14	15
撕裂强度/$kN\cdot m^{-1}$	39	37	37	37	54
弹回率/%	60	60	62	62	62
德墨西亚屈挠龟裂发生（2～15 mm）/r	1 500	900	1 200	800	2 900
生热/℃	16	14	15	14	18
静压缩率/%	28.5	27.2	27.9	24.7	22.4
最终动压缩率（生热试验后）/%	2.21	1.97	2.82	1.87	1.97
收缩率/%	41	47	46	47	47
阿克隆磨耗/$cm^3\cdot(1000r)^{-1}$	0.012 8	0.019 0	—	0.039 1	—

含大量操作油的胶料与含油量少的胶料粘合时，含油量高的胶料中的油，向含油少的胶料中移动，此时产生膨胀。在高温动态时，胶料由于膨胀使物理力学性能下降，影响制品性能，但含油量相等时，则无油的移动现象。

（4）抗老化体系

高顺丁橡胶易老化，老化后交联网络结构增加。高顺丁橡胶耐氧老化和热老化性能优于天然橡胶而与丁苯橡胶相似，但抗臭氧老化性能则较后两种橡胶差。高顺丁橡胶/天然橡胶或高顺丁橡胶/丁苯橡胶并用硫化胶老化后，硬度增加，撕裂强度急剧下降，伸长率减小。因此，胶料配方中必须加入防老剂。

对氧老化的防护，以对苯二胺类（如防老剂 DNP、4010NA、4010 或 4010/MB 并用）和 *N*-苯基萘胺类（如防老剂 PAN、PBN）的效果较好；二苯胺类防老剂的效果较差。

以防热老化为主时，可使用胺类防老剂与防老剂 MB 或 ZMB 并用，如 4010/MB（1∶1）和 AP/MB（1∶1）并用；其他如 *N*-苯基萘胺（防老剂 PAN、PBN）、4010 或 4010NA 单独使用的效果略低。

抗动疲劳最有效的防老剂为对苯二胺类，它对降低高顺丁橡胶硫化胶的龟裂生成和龟裂增长的效果显著。

高顺丁橡胶在伸长状态下，天候老化迅速，一般防老剂的作用不大。防老剂 4010NA 的效果较好，用量应大些；4010 效果较低，其他污染性防老剂如 PBN、DNP、DDA（烷基化二苯胺）等基本上不起作用。非污染性防老剂和石蜡也有一定作用。表 4.2-63 列出了不同防老剂对顺丁橡胶的效果，配方采用顺丁橡胶的基本配方，防老剂用量为 1 份。

表 4.2-63 不同防老剂对顺丁橡胶的防老化效果

防老剂品种	热分析（DTA）峰温度/℃	应力松弛半衰期/min	防老剂品种	热分析（DTA）峰温度/℃	应力松弛半衰期/min
空白	214	58	防老剂 4020/防老剂 MB	252	158
防老剂 4010NA	245	135	防老剂 4010NA/防老剂 MB	245	150
防老剂 4020	252	120	防老剂 2246	233	80
防老剂 D	235	100	防老剂 264	218	55
防老剂 RD	236	110	三嗪化合物	216	39
防老剂 MB	238	115			

2.5.3 配方举例

（1）胎面胶配方

顺丁橡胶主要用于轮胎工业，用以制造轮胎、胎侧和胎面。表 4.2-64 和表 4.2-65 列出了顺丁橡胶和充油丁苯橡胶并用的配方和性能，表 4.2-66 列出了顺丁橡胶在 9.00－20 胎面胶中的应用配方和性能。

表 4.2-64 顺丁橡胶与充油橡胶并用配方 份

配方	黑色制品		有色制品	
	1	2	3	4
顺丁橡胶 BR01	30	30	30	30
丁苯橡胶 1778N	70	70	70	70
硬脂酸	2	2	2	2

续表 4.2-64

配方	黑色制品		有色制品	
	1	2	3	4
石蜡	0.5	0.5	0.5	0.5
防老剂 W	1	1	1	1
古马隆树脂	10	10	20	20
快压出炉黑	60	—	—	—
副产品炭黑	—	55	—	—
白炭黑	—	—	50	50
硬质陶土	—	—	30	50
活性轻质碳酸钙 CC	50	50	50	50

续表 4.2-64

配方	黑色制品		有色制品	
	1	2	3	4
轻质碳酸钙	100	100	30	100
环烷油	30	30	5	30
防老剂 SL	—	1	2	3
氧化锌	3	3	3	3
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 TT	0.3	0.3	0.5	0.5
硫黄	2	2	2	2.5
二氧化钛	—	—	5	5
着色剂	—	—	2	2
合计	360.3	356.3	304.5	421.0
相对密度	1.46	1.45	1.45	1.54

表 4.2-65 顺丁橡胶与丁苯橡胶并用的性能

性能	配方			
	1	2	3	4
未硫化胶性能				
门尼黏度$ML_{1+4}^{100℃}$	32	74	54	44
门尼焦烧时间(MS125℃)				
V_m	23	60	40	41
t_5/min	19.4	21	14.2	11.4
t_{35}/min	24	24.1	16.4	13.3
压出试验				
压出速度/mL/min^{-1}	216	189	156	167
压出收缩率/%	36.1	28.0	51.8	45.2
压出评价	16(4,4,4,4)	16(4,4,4,4)	16(4,4,4,4)	16(4,4,4,4)
表面性能	平滑	平滑	平滑	平滑
硫化条件	145℃、20 min			
硫化胶物理力学性能				
100%定伸强度/MPa	1.3	1.6	1.3	0.9
300%定伸强度/MPa	5.4	4.2	3	2.2
拉伸强度/MPa	6.7	7.3	12.5	7.5
伸长率/%	370	500	720	700
硬度（邵氏 A）	52	62	55	52
永久变形/%		27	21	31
120℃、24 h 老化后				
变化率/%				
100%定伸强度/MPa	—	—	1.9	3.4
抗拉强度/MPa	—	25	12	13
伸长率/%	—	89	36	57
硬度（邵氏 A）	—	25	20	27

表 4.2-66 顺丁橡胶作为 9.00－20 载重轮胎胎面胶时的配方和性能

项目	指标	项目	指标
配方/份			
天然橡胶	50	拉伸强度/MPa	25.3
顺丁橡胶	50	300%定伸强度/MPa	7.6
硬脂酸	2	扯断伸长率/%	690
氧化锌	5	邵氏 A 硬度	58
石蜡	1	回弹性/%	49
防老剂 4010NA	1.5	古德里奇生热/℃	48
防老剂 D	1.5	屈挠裂口（50 万转）	无裂口
防老剂 H	0.3	阿克隆磨耗(老化 100℃、24 h 后)	0.093
软化剂（芳香油）	6		
中超耐磨炉黑	50		
促进剂 NOBS	1.0		
硫黄	1.2		
合计	169.5		

（2）鞋底配方

顺丁橡胶因其良好的耐磨性能，也常用于制造鞋底。表 4.2-67 和表 4.2-68 列出了顺丁橡胶鞋底的配方和性能。表 4.2-69 列出了顺丁橡胶制造透明大底的配方和性能。

表 4.2-67 顺丁橡胶鞋底配方 份

配方	白色鞋底			透明鞋底		
	1	2	3	4	5	6
顺丁橡胶 BR01	—	—	30	30	30(BRC)	30(BRD)
丁苯橡胶 1778N	30	70	70	70	70	70
低温丁苯橡胶 1507	70	—	—	—	—	—
天然橡胶	—	30	—	—	—	—
硬脂酸	0.8	0.8	0.8	1.5	1.5	1.5
白炭黑	65	65	65	65	65	65
硬质陶土	20	20	20	—	—	—
轻质碳酸钙	30	30	30	—	—	—
环烷烃油	—	—	—	30	30	30
石蜡油	50	50	50	—	—	—
防老剂 SL	3	3	3	2.5	2.5	2.5
二氧化钛	12	12	12	—	—	—
透明氧化锌	—	—	—	5	5	5
氧化锌	5	5	5	—	—	—
促进剂 DM	—	—	—	0.5	0.5	0.5

续表 4.2-67

配方	白色鞋底			透明鞋底		
	1	2	3	4	5	6
促进剂 M	—	—	—	2	2	2
促进剂 Mix	1.8	1.8	1.8	—	—	—
促进剂 TS	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
硫黄	2	2	2	2	2	2
合计	290.0	290.0	290.0	208.8	208.8	208.8
相对密度	1.28	1.28	1.28	1.14	1.14	1.14

表 4.2-68 顺丁橡胶鞋底配方的性能

性能	配方编号					
	1	2	3	4	5	6
100%定伸强度/MPa	0.9	1.1	1	1.6	1.5	1.4
300%定伸强度/MPa	1.5	2.4	2.3	4	3.6	3.4
拉伸强度/MPa	10.8	11	10.4	14.9	13.6	13.5
伸长率/%	870	750	780	730	720	700
硬度（邵氏 A）	62	66	63	64	64	64
撕裂强度/kN·m^{-1}	23	32	40	—	—	—
永久变形/%	40	42	35	—	—	—
德墨西亚屈挠龟裂生成（2～15 mm/r）	8 300	12 700	9 100	26 500	29 000	29 000
阿克隆磨耗/cm^3·(1 000 r)$^{-1}$	0.64	0.67	0.38	0.31	0.33	0.35

表 4.2-69 顺丁橡胶用于透明鞋底的配方和性能

项目	指标	项目	指标
配方/份			
顺丁橡胶	100	抗拉强度/MPa	9.5
硬脂酸	1	扯断伸长率/%	653
碳酸锌	2	永久变形/%	76
硫黄	2	硬度（邵氏 A）	60
促进剂 M	1.5	阿克隆磨耗/cm^3·(1 000 r)$^{-1}$	0.31
促进剂 D	0.4	屈挠龟裂/万次	3.5
六亚甲基四胺	1	颜色	黄
防老剂 264	0.5	透明性	好
VN_3 白炭黑	50		
变压器油	20		
二甘醇	4		
合计	182.4		

2.5.4 胶布配方

顺丁橡胶可以和丁苯橡胶并用制造胶布，其参考配方及其性能见表 4.2-70 和表 4.2-71。

表 4.2-70 顺丁橡胶与丁苯橡胶并用制造胶布参考配方 份

配方	1	2	3	4
顺丁橡胶 BR01	—	15	30	—
丁苯橡胶 1778N	100	85	70	70
天然橡胶	—	—	—	30
古马隆树脂	5	5	5	5
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5
硬质陶土	70	70	70	70
白艳华 CC	50	50	50	50
轻质碳酸钙	100	100	100	100
环烷油	20	20	20	20
防老剂 SL	1.5	1.5	1.5	1.5
氧化锌	3	3	3	3
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 D	0.7	0.7	0.7	0.7
促进剂 TS	0.4	0.4	0.4	0.4
硫黄	2	2	2	2
合计	357.1	357.1	357.1	357.1
相对密度	1.57	1.57	1.57	1.57

表 4.2-71 顺丁橡胶与丁苯橡胶并用胶布的性能

性能	配方			
	1	2	3	4
100%定伸强度/MPa	1	1.2	1.3	1.6
300%定伸强度/MPa	2.1	2.3	2.5	3
拉伸强度/MPa	5	4.6	4.6	5.3
伸长率/%	490	470	450	440
硬度（邵氏 A）	50	53	56	58
撕裂强度/kN·m^{-1}	13	13	13	15
永久变形/%	34	31	28	29
压缩永久变形/%	33	27	28	28
弹回率/%	40	43	45	44



2.6 牌号

2.6.1 聚丁二烯橡胶品种牌号的划分

按微观结构及其含量分类有：高顺式、中顺式和低顺式聚丁二烯，以及反式-1，4-聚丁二烯、中1，2-聚丁二烯和高1，2-聚丁二烯。

按相对分子质量分类有：高相对分子质量聚丁二烯橡胶，相对分子质量为（80～120）×10⁴；中高相对分子质量聚丁二烯橡胶，相对分子质量为（25～40）×10⁴；低相对分子质量聚丁二烯橡胶，相对分子质量为1 000～4 000。

按分子结构的规整性分类有：规整高聚物（顺式-1，4-聚丁二烯、反式-1，4-聚丁二烯、间同和全同聚丁二烯）；不规整高聚物（无规聚丁二烯）。

按引发体系分类有：钛胶、钴胶、镍胶、锂胶、稀土胶、铀胶和醇烯橡胶。

除上述划分类别外，聚丁二烯橡胶还常采用由生产厂家专门命名的牌号系列。

2.6.2 聚丁二烯橡胶的牌号规则

国际合成橡胶生产者协会（IISRP）曾对各种聚丁二烯橡胶的牌号编码作了如下规定：1200～1249干聚合物；1250～1299充油胶；1300～1349炭黑母炼胶；1350～1399充油充炭黑母炼胶；1400～1449胶乳；1450～1499其他。

IISRP和美国材料试验学会（ASTM）对有关填充油的分类对照见表4.2-72。用于顺丁母炼胶和丁苯母炼胶的ASTM炭黑命名及分类号见表4.2-73。

表 4.2-72 IISRP 与 ASTM 对填充油的分类对照

IISRP 分类	ASTM 分类	沥青烯含量（最大）/%	极性化合物含量（最大）/%	饱和烃含量/%
高级芳烃	101	0.75	25	20（最大）
芳烃	102	0.5	12	20.1～35
环烷烃	103	0.3	6	35.1～65
脂肪烃	104	0.1	1	65（最小）

表 4.2-73 ASTM 对各类炭黑的命名及分类

工业型号	ASTM 分类号	工业型号	ASTM 分类号	工业型号	ASTM 分类号
SAF	N110	EPC	S300	FEF	N550
ISAF-LS	N219	HAF-LS	N326	GPF	N660
ISAF	N220	HAF	N330	SRF-HS	N765
ISAF-HS	N242	HAF-HS	N347	SRF	N770
		SPF	N358		

2.6.3 国内外聚丁二烯橡胶产品牌号

目前聚丁二烯橡胶品种牌号繁多，实际上还没有统一的命名法。现将主要生产厂家及产品牌号列于表4.2-74。

表 4.2-74 国内外聚丁二烯橡胶产品牌号

产品牌号	顺式-1，4-含量/%	产品类型	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	充油	炭黑	生产商	IISRP 编号
燕山牌 1	96～98	NST	40～50			燕山石化	
燕山牌 2	96～98	NST	38～52			燕山石化	
巴陵牌	96～98	NST	40～50			巴陵石化	
申江牌	96～98	NST	40～50			高桥石化	
顺丁橡胶	96～98	NST	40～50			齐鲁石化	
顺丁橡胶	96～98	NST	40～50			锦州石化	
Afdene							
BR35	36	NST	35			KC	
BR45	36	NST	45			KC	
BR50	36	NST	50			KC	
BROE	36	ST	40	AR 37.5		KC	
Ameripol							
CB220	98	NST	40			BFG	1220
CB221	98	NST	55			BFG	1220
CB441	98	ST	38	HI-AR 37.5		BFG	1252
CB442		NST		NAPH 50.0		BFG	
CB461	98	ST	75	HI-AR 50.0	ISAF 90	BFG	
CB465	98	ST	64	HI-AR 53.0	I-ISAF 77	BFG	
CB469	98	ST	62	HI-AR 53.0	HAF-HS 77	BFG	
CB471	98	ST	55	HI-AR 45.0	HAF-HS 63	BFG	
CB474	90	ST	58	HI-AR 53.0	ISAF-HS 77	BFG	
CB1352		ST	72	HI-AR 37.5	HAF-HS 75	BFG	1352



续表 4.2-74

产品牌号	顺式-1，4-含量/%	产品类型	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100°C}$	充油	炭黑	生产商	IISRP编号
CB1353		ST	55	HI-AR 45.0	I-ISAF 63	BFG	1353
CB1354		ST	58	HI-AR 62.0	ISAF-HS 90	BFG	1354
Austrapol							
BR1202	96.5	NST	37		ASR		
BR1220	96～98	NST	45		ASR	1220	
BR1220G2	98	NST	50		ASR		
BR1251	96.5～98	NST	30	NAPH 50.0	ASR	1251	

3 异戊橡胶（IR）

3.1 合成与种类

3.1.1 合成原料

（1）异戊二烯单体的制备

合成异戊橡胶（IR）的基本原料是异戊二烯单体，能否采用有力手段经济地得到异戊二烯是实现IR工业化的关键之一。其制备方法主要有丙烯二聚法、异戊烯脱氢法、抽提法、异丁烯-甲醛法、丙酮-乙炔法、异丁烯-甲醛一步法、异戊烷一步脱氢法以及异戊烷氧化脱氢法。

（2）催化剂体系

合成IR的催化剂主要有四种。

1）日本生产的瑞翁IR、可乐丽IR和日本聚异戊二烯胶均系采用齐格勒型催化剂生产的。其催化剂的主要成分为三烷基铝和四氯化钛，铝与钛之比约为1时，活性最强。第三组分中已知有醚、胺等。用齐格勒型催化剂生产IR的公司还有Goodrich化学公司、Goodyear公司、法国的CPS公司以及俄罗斯的公司。

2）Shell化学公司利用烷基锂作催化剂生产IR。在世界范围内，采用这种方式实现工业化生产的仅限于那些与Shell化学公司有关的公司。

3）列宁格勒合成橡胶研究院用稀土元素Nd（钕）代替原聚合催化剂中的Ti制成了新一代催化剂，可使生胶顺式1，4-异戊二烯的含量提高，避免产生不溶物，生胶的平均相对分子质量大，分布窄，硫化加工时间短。新催化剂用量减少了，但费用较贵。这种催化剂从20世纪80年代末中试，现在巴什基利亚合成橡胶厂100 t/a装置上进行工业试验。

4）由我国吉林化工研究院、长春应用化学所和化学工业部北京橡胶工业研究设计院共同开发的有机酸稀土盐三元催化体系，克服了之前所开发的铝-钛体系所存在的凝胶含量高、挂胶严重、非均相催化剂加料困难等弱点，使橡胶的顺式-1，4-结构含量达93%～94%。

3.1.2 异戊橡胶的合成方法

异戊二烯单体经过精制、脱水并脱除聚合终止剂之后，与溶剂、聚合催化剂一起送至聚合釜。经数小时反应至完成聚合后，添加聚合终止剂和防老剂。在回收未反应单体和溶剂等后，经过洗涤、脱水、干燥，即可得到异戊二烯橡胶。

3.1.3 异戊橡胶的种类

一般按微观结构和引发体系类别来划分IR的种类，而两者间有着密切的相关性，如表4.2-75所示。

（1）按微观结构划分

按异戊二烯的微观结构可分为：顺式-1，4-聚异戊二烯；3，4-聚异戊二烯和1，2-聚异戊二烯等异构体，如图4.2-11所示。前三种可得到高纯度制品，但实现工业化的仅前两种。在顺式-1，4-中聚异戊二烯中，按其顺式-1，4-结构的含量可细分为高顺式聚异戊二烯和中顺式聚异戊二烯。

（2）按引发体系划分（表4.2-75）

1）锂系IR　异戊二烯采用以锂为基础的引发剂聚合所得的聚异戊二烯橡胶称为锂系IR，其顺式-1，4-结构一般为92%左右。

2）IR　异戊二烯采用以钛为基础的引发剂聚合所得的聚异戊二烯橡胶称为钛系IR，其顺式-1，4-结构一般为95%左右（经改进也可达98%左右）。

表4.2-75　聚异戊二烯微观结构与引发剂体系的关系

引发剂类型	引发剂体系	微观结构/%			
		顺式-1，4	反式-1，4	1，2-链节	3，4-链节
钛系	$TiCl_4$-$AlEt_3$	96	—	—	4
	$TiCl_4$-RMgX	—	95	—	5
钒系	VCl_3-$AlEt_3$	—	99	—	1
钴系	$CoCl_2$-Al（i-Bu）$_2$Cl	—	67	2	31
碱金属	Li	94.4	—	—	5.6
	Na	—	43	6	51
	K	—	52	8	40
	Rb	5	47	8	39
	Cs	4	51	8	37
有机锂	BuLi	92.6	—	—	7.4
稀土系	Ln（naph）$_3$-Al（i-Bu）$_3$	95	—	—	5
	$NdCl_3 \cdot nL$[①]-Al（i-Bu）$_3$	98	—	—	2
其他	MaR_2，RMgX	—	—	—	99
	α引发剂	27	52	5	16
	乳液聚合	22	65	6	7
	$AlCl_3$（阳离子聚合）	—	98.1	3.2	3.7

注：1. nL表示乙醇、丁醇或长链醇，n=1～4

2. Et为乙基，naph为萘基；Bu为丁基。

异戊二烯单体　$H_2C{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$

顺式-1, 4-结合　$\left[-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2-\right]$

反式-1, 4-结合　$\left[-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2-\right]$

1, 2-结合　$\left[-CH_2-C(CH_3)(CH{=}CH_2)-CH_2-C(CH_3)(CH{=}CH_2)-\right]$

3, 4-结合　$\left[-CH(C(CH_3){=}CH_2)-CH-CH(C(CH_3){=}CH_2)-CH-\right]$

图 4.2-11　异戊二烯的结合形式

3.2　结构与性能

3.2.1　分子链结构

如前述，目前工业化生产的 IR 所用催化剂大体可分两类，即包括像丁基锂类的锂型催化剂和如 $R_3Al\text{-}TiCl_4$ 类的齐格勒型催化剂。用这些催化剂聚合的异戊二烯链节的结合形式可分四种有规立构形式，如图 4.2-11 所示。显示 IR 性能的是顺式-1，4 结构 IR。这种橡胶的结构与天然橡胶（NR）主分子结构一致，故有"合成天然胶"之称。上述催化剂体系虽然都能制得主要是顺式-1，4 结构的 IR，但顺式-1，4 结构含量有差别。表 4.2-76 是 NR 与 IR 微观结构的对比情况。NR 的顺式-1，4 结构含量最大，高达 98% 以上；其次是用齐格勒型催化剂的 IR，顺式-1，4 结构含量为 97%；使用锂型催化剂的顺式比例稍低，为 92%。NR 的立体规整性高，结晶性好，用齐格勒型催化剂催化的 IR 的结晶性近似 NR，而用锂型催化剂催化的 IR 是结晶性较低的橡胶。结晶性是严重影响 IR 未硫化胶特性（加工特性）和硫化胶物性的一个因素，必须把它作为聚合物的重要指标严加控制。

表 4.2-76　NR 与 IR 的微观结构

结合形式		NR	合成 IR	
			齐格勒型催化剂	锂型催化剂
微观结构/%	顺式-1，4	>98	97	92
	反式-1，4	—	—	2
	1，2 结合	—	—	—
	3，4 结合	<2	3	6

此外，改用 $R_3Al\text{-}VCl_4$ 之类的齐格勒型催化剂就可得到反式-1，4 结构的聚异戊二烯，它相当于 NR 中的古塔波胶，在室温下有很高的结晶性，是一种塑料。

3.2.2　相对分子质量及其分布

表 4.2-77　IR 的特性

橡胶	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	[η]（甲苯，30℃）	凝胶（金属网法）/%	数均分子量 $M_n/10^4$
用齐格勒型催化剂制造的 IR				
AmeripolSN-600	82	4.5	15～20	40～70
NATAYN-2200	82	4.1	25～30	
用锂型催化剂制造的 IR				
Cariflex IR-305	55～60	8.0	0	250
NR（SMR-5）	90	7.5	20～30	100～300

IR 的相对分子质量及相对分子质量分布因催化剂种类、聚合条件等不同而变化。采用锂型催化剂聚合，属于"活性聚合"（Living Polymerization），其相对分子质量的大小与催化剂用量成反比。因此，可以通过控制催化剂的用量来调节聚合物的相对分子质量。为保证力学性能，实际产品均有相当高的相对分子质量。采用齐格勒型催化剂进行 IR 的聚合可制得立体规整性较高的聚合物，但它通常不能通过调整催化剂用量来控制聚合物的相对分子质量。如表 4.2-77 所示，一般用锂型催化剂聚合的 IR（Cariflex IR），其数均相对分子质量约为 2 500 000，而用齐格勒型催化剂聚合的 IR（Ameripol SN，NATSYN）的数均相对分子质量则约为 400 000～700 000。

通常采用［η］（特性黏度）值表征相对分子质量。［η］和 $\overline{M}$（平均相对分子质量）之间的关系可由 Mafk-Houwink 公式求出：

$$[\eta]=M_v^{\alpha}$$

Beattie 和 Cartor 等得出了 IR 和 NR 的 K 值和 α 值，如表 4.2-78 所示。

表 4.2-78　特性黏度系数（$[\eta]=K_gM_v^{\alpha}$）

项目	溶剂（30℃）	K	α
IR	甲苯	2.00×10^{-4}	0.728
IR	异辛烷	$2..22\times10^{-4}$	0.683
NR	甲苯	5.02×10^{-4}	0.667

图 4.2-12 为用凝胶色谱分离法（GPC 法）测定的各种商品 IR 相对分子质量分布的对比情况。由此可见，用锂型催化剂聚合的 IR（Cariflex IR），能够根据不同的品种来调节相对分子质量及相对分子质量分布。

图 4.2-13 是充油 IR 的相对分子质量分布情况。尽管 NR 的相对分子质量和相对分子质量分布会因产地及品种不同而异，但是任一种 NR 的相对分子质量均大于 IR，并且在高相对分子质量区域内具有特有的第二峰值，即有超高相对分子质量部分存在。这也是 NR 的一个突出特征。通常认为这是 NR 具有优良的加工性和硫化特性原因之一。

IR 在聚合过程中不仅生成直链状分子，也会产生一部分支链，甚至还可能进一步生成具有立体网状结构的凝胶分子。IR 的支化度和凝胶结构随催化剂不同而异，如表 4.2-79 所示。支化度、凝胶量在橡胶加工特性方面的影响与相对分



子质量分布的影响一样明显。支化度、凝胶成分的存在会改善未硫化胶的耐冷流性和生胶强度，但有时也会使胶料的辊筒加工特性和压出特性变坏。对硫化胶物性来说，支化及凝胶的存在，往往会对动态特性造成不利的影响。

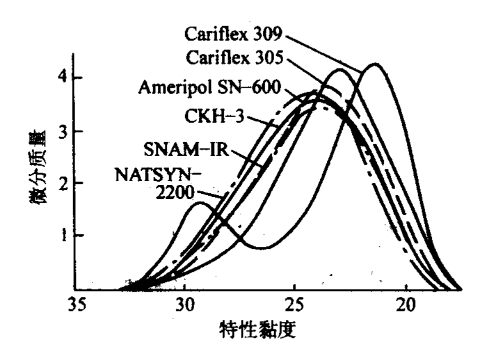


图 4.2-12 各种 IR 的相对分子质量分布（GPC）

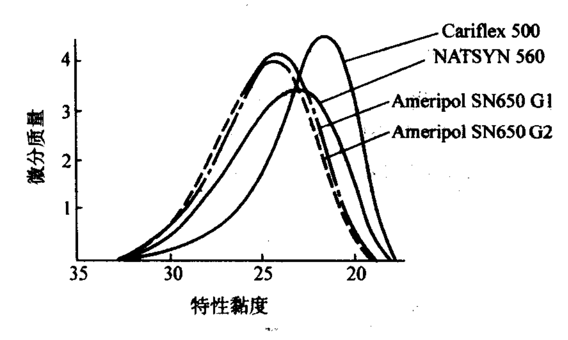


图 4.2-13 充油 IR 的相对分子质量分布（GPC）

NR 的凝胶结构与 IR 的所谓疏松凝胶结构（塑炼可消除）不同，它具有独特性能，可赋予 NR 以特殊的加工性及硫化胶物性。由 NR 胶乳粒子单元形成的微小凝胶，在塑炼过程中一般不会被破坏。不过这种比较紧密的微凝胶，能够分散在可溶性橡胶相中。

表 4.2-79 IR 的支化和催化体系

催化剂	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	凝胶含量/%	[η](甲苯,30℃)	重均分子量 $M_w\times10^3$	支化指数②($g^{1/2}$)
NR(SMR-5)	89	11	7.6	3 356	0.55
烷基铝/Ti	92	24	4.4	752	0.9～1.0
Al-H/Ti	83	3.8	4.36	813	0.9～1.0
烷基锂	76①	0	6.97	1 204	1.0～1.1

① 在进行门尼黏度的测试时，由于试样在门尼黏度计中破碎，故测得值要低于实际门尼黏度值，亦即为假门尼黏度值。

② 由实测特性黏度与计算值（$[\eta]=1.9\times10^{-4}M_w^{0.745}$）的比值算出的。

3.2.3 物理性质

表 4.2-80 中列出了 IR 和 NR 的各种物理常数（列举值会随加入橡胶中的配合剂种类及用量不同而异）。IR 与 NR 有近似的物理常数，但仍存在一些差异。NR 中非橡胶成分是造成这种差异的主要原因之一。

(1) 未硫化胶

IR 作为橡胶使用和加工时，其性能与 NR 相比互有长短。

1) 纯度 IR 的质量均一、纯度高是其他合成胶不能比的，特别是与 NR 相比，尤其突出。NR 质量因产地、胶园及割胶季节等情况的不同而参差不齐，并且还含有非橡胶成分、混入尘土及异物，所以通常要达到质量均一是十分困难的。此外，IR 的门尼黏度、胶色、硫化速度均比较稳定。

表 4.2-80 NR 及 IR 的各种物理常数

性质	NR	IR
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.92	0.91
灰分/%	0.5～1.0	0.05～0.2
折射率（20℃）	1.52	1.52
体胀系数/K^{-1}	0.000 62	—
热导率/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	0.134 4	—
比热容/$J\cdot(kg\cdot K)^{-1}$	1 890～2 100	—
玻璃化温度 T_g/℃	−73	−70
熔点 T_m/℃	15～40	0～25
溶解度参数 SP 值	8.13	8.09
内聚能密度/$J\cdot m^{-3}$	2.68×10^8	—
体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	10^{15}	10^{15}
相对介电常数	2.37	—
燃烧值/$J\cdot kg^{-1}$	4.49×10^7	—

2) 流动性 在注压或移模成形那样的高剪切速度下加工时，无论是以相对分子质量为基准还是以表观黏度值（如门尼黏度）为基准，IR 的流动性总优于 NR。如图 4.2-14 所示，在高剪切速度下，高顺式 IR 由于分子取向结晶导致其表观黏度急剧上升，而低顺式 IR（由锂型催化剂催化）表现出优越的流动性。

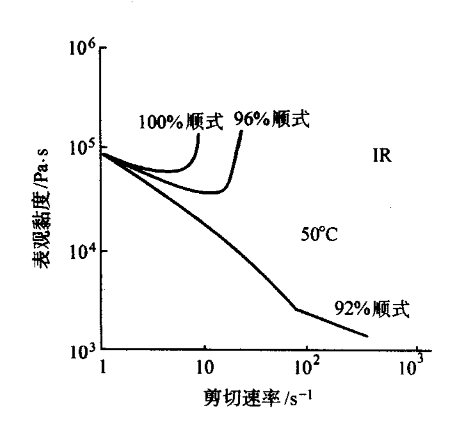


图 4.2-14 IR 表观黏度与剪切速率的关系

3) 颜色 经烟熏干燥的 NR（烟片胶 RSS）为茶褐色，其色调不均，深浅不一。白绉片也是略带颜色或为黄色，色调不一致。IR 一般近于无色透明，适于浅色配方。

4) 黏合性能 黏合性好是 NR 极为突出的一个优点，但 IR 也具有不亚于 NR 的黏合性，相比于其他合成胶，黏合性能好也是 IR 的一个显著特征。



5）塑炼时间　IR 无需像 NR 那样耗费时间及资金（电力）进行预塑炼。

6）膨胀性和收缩性　膨胀与收缩小也是 IR 优于 NR 的特性之一。一般认为，这一性能与其相对分子质量分布以及凝胶含量有关。

7）强度特性　IR 的拉伸性能不及 NR，见图 4.2-15。由图可见，NR 与 IR 应力-应变曲线有显著的差异。其中，门尼黏度下降时，两者断裂伸长率变化趋势的差异明显。

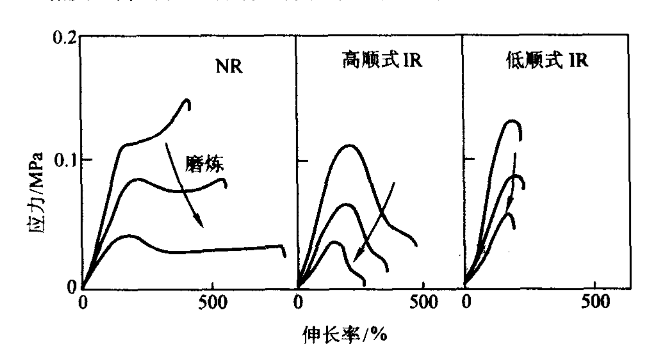


图 4.2-15　NR 与 IR 的纯胶料应力-应变曲线

胶料的拉伸特性与橡胶的相对分子质量、相对分子质量分布有关。然而就 IR 与 NR 拉伸性能的差异程度来看，可认为至少其部分是由于取向结晶所造成。这种结晶的难易程度与橡胶的微观结构有关，即与顺式-1，4 结构的含量成正比。对 NR 而言，除橡胶的微观结构会影响其结晶性外，还包括分子链中所含少量极性基团（醛基等）的影响，这些基团增加了分子间内聚力，促进了取向结晶。如对锂型催化剂制成的顺式-1，4 结构含量低的 IR，在导入极性基之后，胶料的拉伸性能有所提高。

胶料黏度与温度的相关性也会影响拉伸性能。图 4.2-16 为不同测定温度下纯胶配方的门尼黏度对比情况。由图可见，100℃时 NR 门尼黏度最低，而在室温（25℃）时，其黏度最高。对比胶料的拉伸性能可以发现，100℃下门尼黏度相等的两种胶料，其室温应力-应变曲线不同，这可看作是由温度与黏度的相关性所造成的。

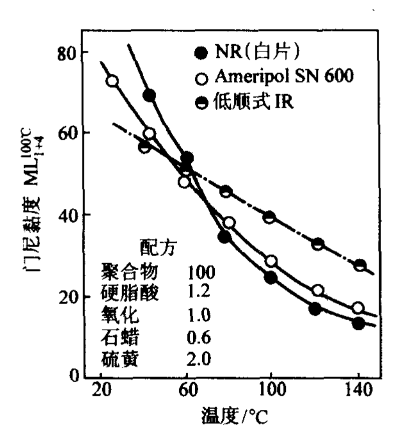


图 4.2-16　NR 与 IR 的门尼黏度与温度关系

（2）硫化胶的特性

因 NR 中所含的蛋白质和脂肪酸等可加速硫化，而 IR 不含这些非橡胶成分，因此，IR 若与 NR 采用同样配方硫化，硫化速度一般偏慢。在用 IR 取代 NR 时，配方中要适当增加硫化促进剂的用量（10%－20%）或并用活性剂或助促进剂。按表 4.2-81 所示配方配制的 IR 和 NR 胶料硫化速度对比情况如表 4.2-82 和图 4.2-17 所示。

表 4.2-81　IR 和 NR 胶料配方　　份

配方	[A]	配方	[B]	[C]
聚合物	100	Cariflex IR-500	125	125
氧化锌	5	氧化锌	5	5
硬脂酸	3	硬脂酸	3	3
高耐磨炉黑	40	高耐磨炉黑	40	60
硫黄	2.5	硫黄	2.5	2.5
促进剂 NS	1	促进剂 NS	1	1

注：实验结果〔条件：JIS K6300—'63（$ML_{1+4}^{125℃}$）〕。

表 4.2-82　IR、NR 胶料硫化速度对比情况

项目	牌号	t_5	t_{35}	$t_{\Delta 0}$
A 配方	Ameripol SN-600	30 min 36 s	34 min 09s	3 min 33 s
	NSTSYN 2200	26 min 54 s	28 min55 s	2 min 01 s
	Cariflex IR-307	31 min 28 s	36 min 32 s	5 min 04 s
	NR	20 min 06 s	22 min 28 s	2 min 22 s
B 配方	Cariflex IR-500	43 min 23 s	49 min 05 s	5 min 42 s
C 配方	Cariflex IR-500	35 min 06 s	39 min 20 s	4 min 14 s

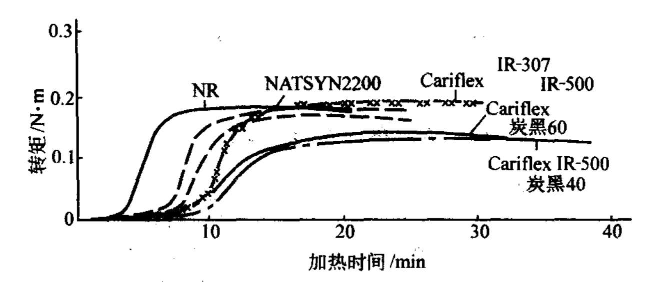


图 4.2-17　硫化仪硫化曲线

表 4.2-83　高顺式 IR 和 NR 胶料配方　　份

配方	1	2	3	4
白绉片	100	—	100	—
IR（Ameripol SN-600）	—	100	—	100
硬脂酸	1.0	1.0	2.0	2.0
氧化锌	3.0	3.0	5.0	5.0
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5
碳酸钙（白艳华 CC）	—	—	40	40
轻质碳酸钙	—	—	40	40
氧化钛	—	—	10	10
促进剂 F	0.8	1.2	0.7	1.0

可以看出，任何一种牌号的 IR 均比 NR 硫化速度慢。要获得平坦的硫化曲线，必须同时采用二种以上的促进剂并用，胺类促进剂比较有效。并用中 IR 用量多的配方适宜采用促进剂 CZ、NOBS、TMTM、TMTD、TETD、MZ、EZ、PZ、M、DM 等。选用促进剂时，应注意当选用次磺酰胺类为主促进剂时，以秋兰姆作第二促进剂较好；单独使用噻唑促进剂时，硫化速度慢，应并用胍类作第二促进剂；用噻唑类-

秋兰姆促进剂体系时，硫化速度、硫化胶物理力学性能不够理想；厚制品硫化时间长，其配合与 NR 相同。

IR 在硫化时，各种硫化剂的作用和以往用于 NR 时完全一致，因此 IR 在硫化剂的选用上没有什么特殊要求。除此之外，IR 对硫化温度的依赖关系也和 NR 完全相同。一般认为，高温硫化时有硫化返原的倾向，低温硫化则比较安全。照表 4.2-83 所列配方配制的高顺式 IR 和 NR 的胶料随温度变化的硫化曲线如图 4.2-18 所示。

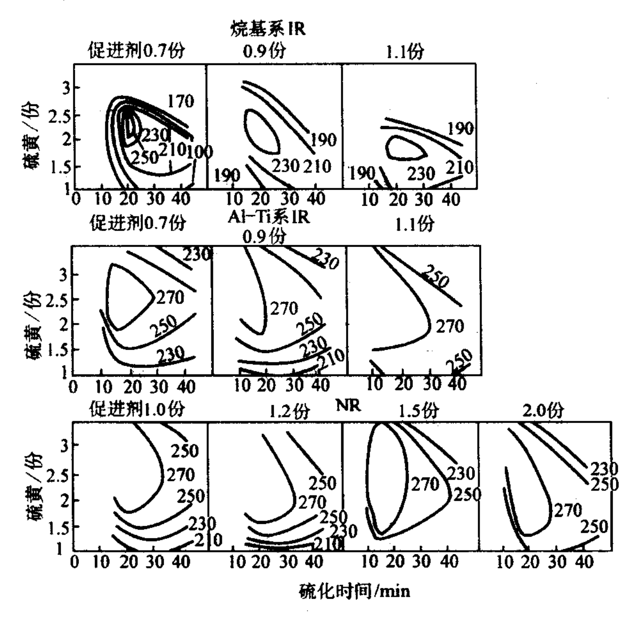


图 4.2-18 硫化曲线随温度的变化

和未硫化胶料特性一样，IR 的硫化胶特性也和 NR 很相近，但由于它们在分子结构上仍有不同之处，故其硫化胶物性也仍然有所差异。即使同是 IR，由于所用催比剂的不同，而造成的分子结构上的差异也会影响硫化胶的物性。与 NR 相比，IR 的定伸强度和硬度略低，断裂伸长率稍大。在高温下 IR 比 NR 弹性好，生热和压缩永久变形也比 NR 小。当然，这些差异可在实用中利用配方技术作适当的调整。

1）强度特性　NR 纯胶配方的硫化胶抗张强度高，是由于在拉伸时橡胶分子的取向结晶起到了自补强作用。从表 4.2-84 和表 4.2-85 中的强度对比中可以看出，IR 的定伸强度均比 NR 低，而伸长率均大于 NR。在含有白色填充剂的配方中要特别注意 IR 定伸及撕裂强度低这一特征。此外，在实际设计配方时，还必须注意 IR 高温抗撕裂强度低的特征，如表 4.2-86 所示。

2）生热性　IR 比 NR 生热小，且动态性能好。Bruzzone 等联系分子结构指出，用 Goodrich 屈挠试验机测得的结果表明，采用支化度小的锂型催化剂和 SNAM 催化剂（齐格勒型）催化的 IR 生热性（HBU）较小。图 4.2-19 显示了炭黑补强的各种 IR 300% 定伸强度与其生热（HBU）情况。此外，Sarbach 等用 100% 的高顺式 IR 制造了大型轮胎，并与全 NR 轮胎进行了实际行驶对比试验。结果表明，IR 轮胎的生热性要小于 NR 轮胎（图 4.2-20）。

3）回弹性　IR 通过硫化可获得和 NR 同样高的回弹性。由图 4.2-21 可看出，在高温下，IR 的回弹性还稍高于 NR。表 4.2-87 是炭黑补强的 NR 和 IR 回弹性的对比情况。由于混炼条件所造成的炭黑分散度的差异会影响到橡胶的回弹性，在表中列出了采用不同配合顺序时的回弹性平均值及波动幅度。其结果和纯胶配方一样，炭黑补强 IR 在 100℃时的回弹性比 NR 稍强。

表 4.2-84 NR 和 IR 白色填充剂配方所要求的促进剂及其强伸特性的对比

项目	沉淀硫酸钡（86）			沉淀硫酸钙（52）			软质高岭土（52）			硅酸钙（42）		
	RSSI	IR	IR	RSSI	IR	IR	RSSI	IR	IR	RSSI	IR	IR
促进剂 M/份	0.8	0.8	1.2	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8	1.4	0.8	0.8	1.2
促进剂 D/份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硫黄/份	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.5	2.0	2.0	3.5	2.0	2.0	2.0
硫化条件	140℃、20 min											
松弛模量 MR100/MPa	1.31	0.88	1.27	1.14	0.83	1.16	1.24	0.52	1.04	0.85	0.73	0.83
抗张强度/MPa	27.3	—	26.6	26.1	—	24.9	23.2	—	20.3	24.5	—	21.8
300%定伸强度/MPa	4.7	—	2.7	4.0	—	2.3	4.2	—	2.8	3.5	—	2.4
500%定伸强度/MPa	14.0	—	7.0	12.3	—	5.8	11.7	—	5.6	11.0	—	6.6
伸长率/%	665	—	725	680	—	770	650	—	780	690	—	745

注：配方为生胶 100；氧化锌 5；硬脂酸 2；防老剂 22461；三乙醇胺 2。

表 4.2-85 用炭黑补强的 NR 和 IR 的抗张强度对比

NR（RSS1 号）/份	100		100		100		100		100		100	100
IR/份		100		100		100		100		100		
高耐磨炉黑/份	30	30	50	50								
快压出炉黑/份					30	30	50	50				
半补强炉黑/份									30	30	50	50



续表 4.2-85

抗张强度/MPa												
140℃、30 min	31.2	29.3	27.6	26.3	27.3	26.3	25.3	23.7	26.0	26.6	23.2	23.0
140℃、40 min	29.8	29.1	27.8	24.8	27.5	25.3	24.6	22.4	26.0	24.4	22.8	21.7
140℃、60 min	29.2	26.3	26.8	24.4	26.0	24.3	24.0	21.7	24.1	23.4	22.0	21.6
140℃、90 min	29.3	26.4	25.8	23.7	26.3	23.7	23.2	19.3	24.7	23.1	22.2	19.8

注：配方为生胶 100；氧化锌 5；促进剂 CZ0.5；硫黄 2.5；硬脂酸 2；防老剂 4010 2。

表 4.2-86　NR 与 IR 撕裂强度的比较

NR（RSS1 号）		100		100		100		100		100		100	
IR			100		100		100		100		100		100
中超耐磨炉黑						43	43						
高耐磨炉黑		50	50	50	50								
快压出炉黑								40	40				
沉淀碳酸钙										80	80	80	80
白炭黑（Manosil VN3）						10	10						
氧化钛										5	5	5	5
操作油		4	4			4	4	4	4	3	3	3	3
氧化锌		3.5	3.5	5	5	3.5	3.5	3.5	3.5	5	5	5	5
硬脂酸		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂 DOPD（UOP88）		2	2			2	2	2	2				
防老剂 4010				2	2								
防老剂（Wingstay T）										1	1	1	1
硫黄		2.5	3.0	2.5	2.5	2.5	3.0	2.5	3.25	2.0	2.0	1.5	2.5
促进剂 CZ		0.6	0.72	0.5	0.5	0.5	0.6	0.4	0.52				
促进剂 M										0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂 DM										0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂 TT										0.05	0.3	0.02	0.2
三乙醇胺													
硫化条件（140℃）/min		30	30	30	30	40	40	15①	15①	20	20	10	10
抗张强度（21℃）/MPa		27.0	26.2	27.6	26.3	27.9	25.9	24.9	22.4	20.2	16.1	20.8	17.9
300%定伸强度/MPa		17.8	15.0	—	—	11.3	11.0	10.8	10.2	3.8	2.4	4.1	2.2
伸长率/%		440	490	410	440	560	545	565	540	675	695	650	760
抗撕裂强度（割口试样）/kN·m^{-1}	21℃	24	13	35	21	40	26	15	10	23	11	24	13
	100℃					37	22						
	120℃	30	7	23	7			8	4	9	3	8	3
	140℃	22	7										

① 硫化温度为 153℃。



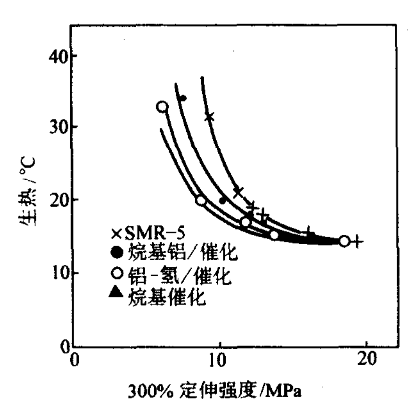


图 4.2-19 炭黑配方的生热性

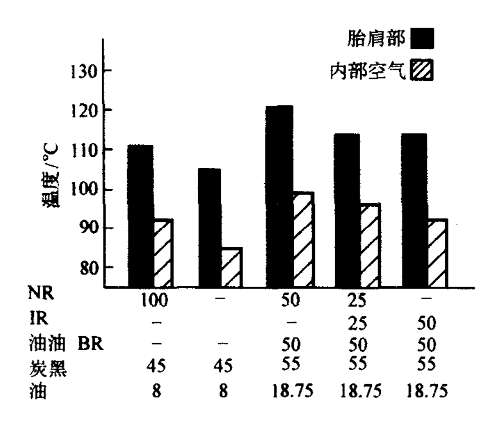


图 4.2-20 大型轮胎的动态生热性

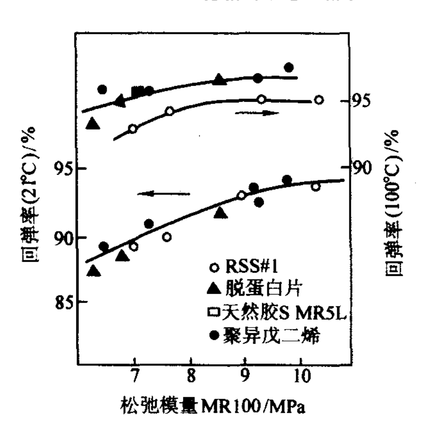


图 4.2-21 NR 和 IR 的硫化胶在 21℃和 100℃的回弹性

表 4.2-87 含有 50 份炭黑的 NR 和 IR 胎面硫化胶的回弹性

登陆普弹性变形	NR（RSS 1）		IR	
	平均值	波动范围	平均值	波动范围
21℃	70.0	66.8～70.8	67.8	65.9～72.6
60℃	78.6	77.6～80.3	78.1	76.9～79.9
100℃	80.3	79.2～81.8	81.5	79.9～82.6

注：1. 配方为生胶 100，硫黄 2.5；促进剂 CZ 0.4。
2. 硫化条件为 140℃、40 min。

4）耐老化性　IR 中通常添加 0.5～1.5 份非污染性抗氧化防老剂。最常用的是酚类防老剂，由于必须采用非污染性防老剂，故其耐老化效果并不明显。由于 NR 中含有的非橡胶成分发挥了耐热老化作用的缘故，其耐老化性强于同一不含防老剂配方的 IR。表 4.2-88 是 IR 和 NR 纯胶配方的硫化胶于 100℃下耐热老化性能的对比情况。由于各种耐热老化的防老剂的出现，使得可通过选择和并用此类防老剂的方式来从配方上弥补 IR 耐热老化性能的不足。耐臭氧龟裂防老剂都是一些很普通的石蜡类物质。这类防老剂以喷霜形式在橡胶制品表面形成一种抗臭氧保护膜，从而起到防护作用。由于 NR 本来就含有脂肪酸类物质，对一定的石蜡用量，其喷霜效果比 IR 好。由此，对 IR 来说也必须像增加硫化剂、耐热防老剂等配合剂用量那样，在其配方中增加耐臭氧龟裂防老剂的用量。

表 4.2-88 NR、IR 纯胶配方的硫化胶于100℃下的老化情况

NR（RSS 1 号）		100		100	
IR			100		100
氧化锌		5	5	5	5
硬脂酸		2	2	2	2
促进剂 CZ		0.4	0.4	0.4	0.4
硫黄		2.5	2.5	2.5	2.5
防老剂 4010		2	2	—	—
防老剂 2246		—	—	2	2
硫化条件		140℃、40 min			
老化前	抗张强度/MPa	28.0	28.9	30.3	28.9
	300%定伸强度/MPa	2.2	1.55	2.1	1.3
	500%定伸强度/MPa	6.2	3.1	5.8	2.4
	伸长率/%	740	810	770	865
100℃老化 1 天后	抗张强度/MPa	28.0	27.3	29.7	27.3
	300%定伸强度/MPa	3.0	1.75	3.3	2.5
	500%定伸强度/MPa	10.7	4.2	12.5	9.6
	伸长率/%	665	760	640	650
100℃老化 3 天后	抗张强度/MPa	15.4	10.8	19.9	11.8
	300%定伸强度/MPa	3.4	1.4	3.3	2.2
	500%定伸强度/MPa	10.2	3.7	13.1	10.7
	伸长率/%	580	655	560	610
100℃老化 5 天后	抗张强度/MPa	6.7	2.5	8.0	2.5
	300%定伸强度/MPa	3.5	1.75	3.5	2.0
	500%定伸强度/MPa	—	—	—	—
	伸长率/%	400	350	400	340

5）压缩永久变形　IR 的突出特征是比 NR 的压缩永久变形及伸长永久变形小。表 4.2-89 和表 4.2-90 是高顺式 IR 和 NR 纯胶配方、白色配方和炭黑配方的压缩永久变形的对比情况。



表 4.2-89　NR 和 IR 的纯胶及添加白色填充剂的硫化胶的压缩永久变形

NR（RSS 1 号）	100		100		100		100	
IR		100		100		100		100
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂 2246	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	2	2	2	2.5	2	2	2	2
促进剂 M	0.8	0.8	0.8	0.1	0.8	1.4	0.8	1.0
促进剂 D	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
沉淀碳酸钙	—	—	52	52	—	—	—	—
软质陶土	—	—	—	—	52	52	—	—
水合二氧化硅		—	—	—	—	—	39	39
硫化条件	140℃、20 min							
松弛模量 MR100/MPa	0.73	0.65	1.10	1.03	1.24	1.04	1.12	1.27
70℃下的压缩永久变形①/%	25	14	21	21	26	30	34	32

① 在 70℃下压缩 25%，经 24 h 后，卸压自由恢复 30 min。

表 4.2-90　炭黑补强的 NR、IR 硫化胶的压缩永久变形

NR（RSS 1 号）	100		100		100	
IR		100		100		100
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
防老剂 2246	2	2	2	2	2	2
促进剂 CZ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
高耐磨炉黑	—	—	50	50	—	—
半补强炉黑	—	—	—	—	50	50
硫化条件	140℃、40 min					
松弛模量 MR100/MPa	0.78	0.67	3.03	2.78	2.17	1.84
70℃下的永久变形①/%	32	26	35	28	31	28
硫化条件 140℃、60 min						
松弛模量 MR100/MPa	0.73	0.65	2.91	2.62	1.94	1.79
70℃下的永久变形①/%	26	20	31	23	24	21

① 在 70℃下压缩 25%，经 24 h 后，卸压自由恢复 30 min。

表 4.2-91　通用及有规立构弹性体的性能比较

性　能		NR	异戊二烯橡胶		丁苯胶		聚丁二烯橡胶	三元乙丙胶
			高顺式	低顺式	乳聚丁苯	溶聚丁苯		
耐冷流性		□	□	○	○	○	△	△
胶料强度		□	△	×	△	×	△	×
胶料黏着性		□	□	□	×	△	○	×
包辊性		□	□	○	○	□	○	△
压出性		□	○	○	○	○	○	×～△
成形加工性		□	□	□	○	□	○	○
压延性		□	□	○	○	□	○	○
硫化速度		□	□	○	△	△	△	×
抗张强度/MPa		≈32.0	≈30.0	≈28.0	≈30.0	≈30.0	≈20.0	≈20.0
撕裂强度		□	□	□	△	△	△	△
回弹性		□	□	□	○	○	□	△
压缩永久变形		○	○	○	○～□	○～□	○～□	○～□
耐磨性		○	○	○	○	○	□	○
生热性		□	□	□	×	△	□	○
耐崩花掉块性		○～□	○	△	△	△	×～△	△
耐刺扎性		○～□	○	△	△	△	△	△
耐热性（最高适用温度/℃		△(120)	△(120)	△(120)	△(130)	△(130)	△(130)	○(150～180)
耐屈挠龟裂性	发生	×	×	×	○	○	○	○～□
	增长	○	○	○	×	×	×	○～□
耐老化性	热	△	△	△	○	○	○	□
	氧化	△	△	△	○	○	○	○
	光	△	△	△	○	○	○	○
	臭氧	×	×	×	×	×	×	×
耐寒性	玻璃化温度/℃	−72	−72	−72	−52	−52	−79	—
	脆化温度/℃	−50～−70	−50～−70	−50～−70	−30～−60	−30～−60	−70	−40～−60
耐油性	脂肪族烃	×	×	×	×	×	×	×
	芳香族烃	×	×	×	×	×	×	△

注：性能□ > ○ > △ > ×。

表 4.2-91 将异戊胶与其他各种通用合成胶的各种物理性能进行了定性对比。由表可见，IR 与 NR 十分相似，是合成橡胶中综合性能最好的一个胶种。

3.3　用途

IR 具有优良的物理力学性能，一般可用作轮胎的胎面胶，胎体胶和胎侧胶，以及胶鞋、胶带、胶管、胶黏剂、工艺换胶制品、浸渍橡胶制品及医疗、食品用橡胶制品等。



IR可以任意比例与NR并用于轮胎，可保持其抗老化裂口和耐磨性能不降低，但拉伸强度有所下降。充油IR与NR并用作胎面胶时，轮胎行驶生热低，且制造成本较低。IR与顺丁橡胶并用可以改善IR的磨耗性能，且耐磨耗性能随顺丁橡胶含量增大而提高，拉伸强度和撕裂强度则随之下降。当顺丁橡胶用量增大时，要适当减少硫黄用量，以改善撕裂性能。IR与充油顺丁橡胶并用（50:50）时，能改善老化裂口，生热较低。

有关异戊橡胶用途可参见“天然橡胶”一章。

3.4 改性

IR与NR相比最主要的缺点是前者的生胶强度低，对织物帘线和金属的黏合强度低。对IR的改性已进行了大量的研发工作。改性技术的方向，一是改进生胶、混炼胶和硫化胶的性能，以便在轮胎、橡胶制品和电缆工业中替代NR；二是通过卤化、氢化、环化等化学改性制造新材料（如卤化橡胶、树脂、胶黏剂、薄膜、涂料等），扩大应用范围。IR的改性方法，按制备阶段划分为二类，即合成阶段改性和加工阶段改性。

3.4.1 合成阶段改性

合成阶段改性的主要途径是向聚合链段中引入各种极性基团。

1）对亚硝基二苯胺改性　前苏联在钛系IR СКИ-3的生产中用对亚硝基二苯胺（*p*-NDA）在合成阶段进行改性，制得了СКИ-3-01。这是第一个工业规模生产的改性高顺式IR。

对亚硝基二苯胺既是改性剂，又能起防老剂和破坏铝-钛络合引发剂的作用。它可在胶液中于50～100℃与聚合物反应，亦可在橡胶的水脱气过程中进行改性，这样可不添加防老剂。对亚硝基二苯胺加入量对СКИ-3-01混炼胶性能影响见图4.2-22和图4.2-23。

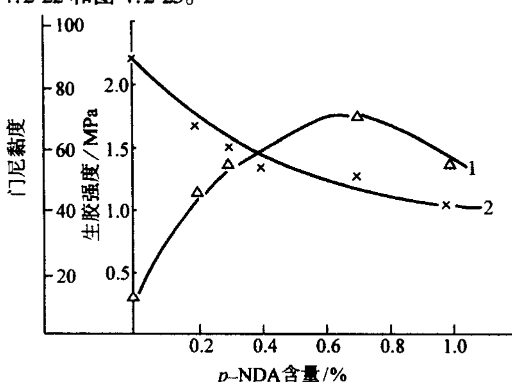


图4.2-22　对亚硝基二苯胺（*p*-NDA）加入量的影响
1—对IR生胶强度的影响；2—对混炼胶门尼黏度的影响

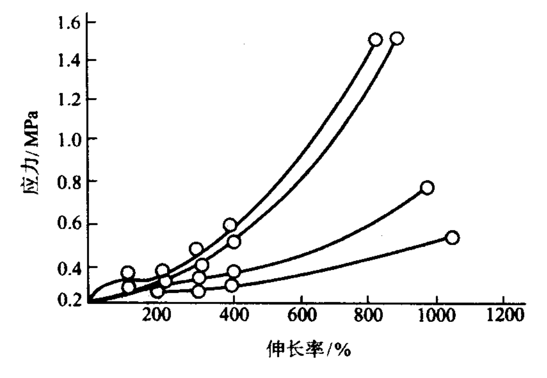


图4.2-23　不同对硝基二胺加入量下IR的生胶应力-应变曲线

СКИ-3-01的生胶强度接近NR，硫化胶具有较好的弹性滞后和耐疲劳性能，是一种综合性能优异的工业合成高顺式IR。工业СКИ-3-01的典型缓冲层混炼胶和硫化胶的性能对比见表4.2-92。

表4.2-92　СКИ-3-01典型缓冲层混炼胶和硫化胶的性能对比

项目			СКИ-3	塑炼RSS No.1	СКИ-3-01[①] A	СКИ-3-01[①] B
生胶	塑性		0.36～0.45	0.33～0.38	0.40～0.53	—
	塑性保持指数（PRI）		66～79	—	61～81	68～78
	弹性恢复/mm		1.13～1.52	1.25～1.46	1.11～1.44	—
	-26℃结晶性能					
	结晶半周期/min		580～620	230～310	590～680	—
	结晶度/%		1.9～2.1	2.2～2.3	1.9～2.1	—
	甲苯中的溶解度/%		97～100	100	98～100	98～100
混炼胶	相对密度		0.45	0.41	0.41	0.40
	弹性恢复/mm		0.54	0.63	0.69	0.72
	硬度/N	20℃	355	500	410	—
		80℃	123	135	410	—
	收缩率/%		9	11	12	13
	黏合力/N·m⁻¹		3 410	3 560	3 720	—
	120℃门尼焦烧时间/min		20	17	21	22
	抗拉强度/MPa		0.16[②]	1.89	1.41	1.29
	相对伸长率/%		1 600	540	950	1 100
	永久伸长/相对伸长		0.5	0.32	0.31	0.32
	凝胶含量/%		40	45	43	42
硫化胶	300%定伸强度/MPa		8.9	12.3	10.6	11.0
	拉伸强度/MPa	20℃	28.4	30.4	28.8	29.7
		80℃	19.4	20.8	21.0	20.0
	100℃老化72 h		12.2	11.2	12.1	13.4
	相对伸长率/%		595	560	575	555
	回弹性/%	20℃	43	46	48	50
		100℃	57	601	61	63

续表 4.2-92

项目			СКИ-3	塑炼 RSS No.1	СКИ-3-01①	
					A	B
硫化胶	撕裂强度 /kN·m⁻¹	20℃	109	139	109	115
		80℃	49	59	48	46
	TM-2 硬度		60	61	58	60
	耐 30%交变弯曲/min		150	180	> 360	> 360
	生热/℃		122	125	103	87
	抗切口增长/千次		210	190	200	220
	耐寒系数（-45℃）		0.48	0.52	0.56	0.58

① СКИ-3-01A 不含防老剂；СКИ-3-01B 含防老剂丁和对苯基二苯胺混合防老剂。

② 伸长 1 600%时的拉伸强度（试样在测试中不断裂）。

在 СКИ-3 合成阶段，用 15%～17%的对亚硝基二苯胺于 70℃下与 IR 反应，使之深度降解，可制得含端亚硝基的顺式-1，4-聚异戊二烯低聚物（СКИ-3-НА）。它和 СКИ-3 胶液混合，然后按传统凝聚、干燥工艺即可制得聚合物-低聚物胶料 СКИ-3-ОК。这种改性胶料的耐疲劳性能，撕裂强度，对织物金属的粘接力，弹性滞后性能等，都超过普通改性聚异戊二烯。这种胶料的胎面硫化胶性能见表 4.2-93。

表 4.2-93　СКИ-3-ОК 胎面胶的物理力学性能

指标	СКИ-3	СКИ-3-01	СКИ-3-ОК 的官能团含量		
			2.2%	1.1%	0.55%
300%定伸强度 /MPa	14.1	14.7	13.6	14.6	13.4
拉伸强度 /MPa	21.7	22.2	23.1	24.7	24.8
相对伸长率 /%	429	403	488	494	524
永久伸长率 /%	22	22	28	27	23
撕裂强度 /kN·m⁻¹	73	76	80	93	82
耐疲劳性能（200%多次拉伸）/千次	7.3	20.4	21.9	23.7	21.5
耐老化系数（100℃，72 h）					
拉伸强度	0.56	0.63	0.62	0.61	0.60
相对伸长率	0.48	0.50	0.50	0.50	0.49

2）马来酸酐改性　马来酸酐或其衍生物与 IR 在溶液中进行接枝共聚，可在聚合物链段中引进极性基团。该反应可分为自由基引发和热引发两类。马来酸酐改性聚异戊二烯（СКИ-3МА）具有对金属粘接强度大，生胶强度高，硫化胶生热低，弹性滞后性能较好的特点（表 4.2-94）。

表 4.2-94　钛系 IR СКИ-3 及其改性品种与 NR 的性能对比

项目			NR	СКИ—3	СКИ—3К	СКИ—3М	СКИ—3МА	СКИ—3Э
混炼胶	100%定伸强度/MPa		0.33	0.21	0.49	0.37	0.32	—
	300%定伸强度/MPa		0.71	0.20	1.22	0.95	0.32	0.29
	拉伸强度/MPa		1.58	0.19	3.5	2.63	1.49	0.92
	相对伸长率/%		630	1600	750	870	1230	1370
	永久伸长率/%		0.32	0.55	0.23	0.21	0.32	0.4
	收缩率/%		17	14	13	19	15	—
硫化胶	300%定伸强度/MPa		19.0	13.5	15.8	17.3	17.0	18.4
	抗拉强度/MPa	20℃	33.0	32.5	30.0	34.0	31.0	29.8
		100℃	22.0	21.0	21.0	22.6	20.6	20.6
	相对伸长率/%		440	490	460	470	455	450
	永久伸长/%		2	22	21	16	18	
	撕裂强度 /kN·m⁻¹	20℃	122	89	—	72	92	102
		100℃	60	51	—	55	52	68
	回弹性/%	20℃	52	53	56	58	75	47
		100℃	70	72	66	78	75	65
	疲劳性能/千次		720	720	—	365	720	370
	Goodrich 生热/℃		57	56	62	53	52	
	耐寒系数		0.38	0.37	—	0.60	0.57	
	与钢铁的粘接强度/MPa		0.95	0.03	0.73	2.5		

3）羟基改性　直接在聚合物胶液中，在正电卤离子和含羟基化合物作用下，进行亲电子加成反应，即可向聚异戊二烯链段中引进羟基，同时也引进部分卤素。СКИ-3М 就是含 0.2%（摩尔分数）羟基活环羰基和 0.1%～0.15%（摩尔分数）卤素的改性 IR。羟基聚异戊二烯的生胶强度接近 NR，硫化胶具有较高的拉伸强度，以及较优的耐寒性和吸息滞后性能，且对钢铁的粘接强度大，但撕裂强度较小，耐疲劳性能差（见表 4.2-94）。

4）羧基改性　用羰基合成法，在 160～170℃和 25 MPa 下，以羰基钴吡啶为引发剂，在溶液中向聚异戊二烯链段的



少量双键上引进羧基或酯基，可制得羧基或酯基聚异戊二烯。CKИ-3K就是含0.15%~0.25%羧基的聚异戊二烯。这种改性产品的微观结构、玻璃化温度和在甲苯中的溶解度可保持不变，但特性黏数可由改性前的3.4 dL/g降到2.0~2.8 dL/g。CKИ-3K的生胶强度和硫化胶对钢铁的粘接力都有显著提高（表4.2-94）。但羧基改性混炼胶易焦烧，与缓冲胶的粘接强度不大，因而在轮胎生产中应用。

5）环氧化　聚异戊二烯可在溶液中进行环氧化改性。较好的环氧化剂有叔丁基过氧化氢等。环氧化IR具有耐熔剂，耐酸、碱、耐老化及与组织和其他材料粘接性较好等特点。环氧化聚异戊二烯CKИ-3的性能见表4.2-94。它可用于制造电气绝缘材料、胶黏剂、增强塑料、涂料和模压胶料等。其乳胶可用于浸渍轮胎帘线，可提高两者的粘接强度。

此外，常用的IR合成阶段的改性方法还包括氢化、环化、卤化和卤氢化等。

3.4.2　加工阶段的改性方法

在加工阶段向胶料中加入各种化学活性剂（含氮、氧、卤的极性化合物），或加入借鉴性和含极性基团的聚合物，以及各种硫化促进剂，是另一类有重要工业意义的改性方法。

（1）混炼时添加各种化学活性剂

工业上常用的极性添加剂有双官能团亚硝基化合物 *N*-(2-甲基-2-硝基丙基)-4-亚硝基苯胺（硝脑）和 *N*，4-二亚硝基-*N*-甲基苯胺（NNMA）。在混炼时加入0.2~1.0份硝脑，可提高IR的拉伸强度和黏性，其硫化胶的弹性滞后、动态力学性能和耐疲劳性能亦有所改善，见表4.2-95。

表4.2-95　硝脑改性的IR硫化胶的性能

项目	NR	钛系IR	锂系IR	改性钛系IR	改性锂系IR
抗拉强度/MPa	28.24	25.99	20.50	25.50	21.08
断裂伸长率/%	540	600	520	430	490
300%定伸强度/MPa	12.95	10.96	10.20	14.42	12.26

以间苯二酚（改性剂PY-1）或5-甲基间苯酚与六亚甲基四胺（乌洛托品）的络合物（改性APY）作为改性体系，可改善混炼胶和硫化胶的强度、黏合性与加工性能。并用APY-甲醛缩苯胺-六亚甲基四胺（8:1:1）三元体系可获得更好的改性效果。与改性剂PY-1相比，三元改性体系在混炼胶料中的分散性更好，其硫化胶的耐热性和帘线的黏接强度更高。

在CKИ-3混炼胶中，与炭黑同时加入3份液相不饱和化合物2-氧-3-氯丙基丙烯酸酯（OXПA），可提高其生胶强度和硫化胶的撕裂强度以及耐疲劳性能，但弹性滞后损失稍有下降。改性混炼胶料的应力-应变曲线见图4.2-24。

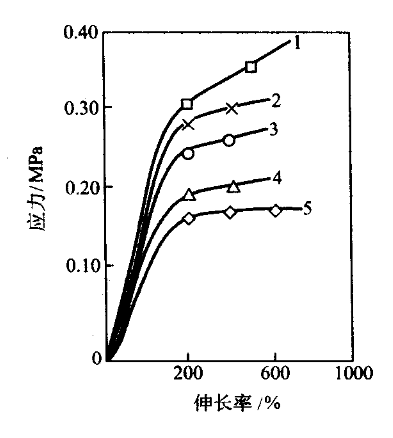


图4.2-24　2-氧-3-氯丙基丙烯酸酯（OXПA）改性混炼胶的应力-应变曲线

1—天然橡胶；2，3，4—分别为加入3.0，5.0和1.0份OXПA的CKN-3；5—CKN-3

用马来酸酐和马来酸及其衍生物改性也可提高IR的生胶强度。马来酸酐改性聚异戊二烯的性能见表4.2-96。Shell公司用马来酸酐在混炼时对中顺式聚异戊二烯进行改性。改性IR Cariflex ICP-703的生胶强度较高，且改善了硫化胶的滞后性能，见表4.2-97。

表4.2-96　马来酸酐改性聚异戊二烯的性能

	马来酸酐加入量	0	0.25	0.5	1.0
混炼胶	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	60	55	56	59
	屈服强度/MPa	0.25	0.25	0.25	0.25
	断裂强度/MPa	0.04	0.34	0.87	3.14
	断裂伸长率/%	3 000	2 000	1 400	750
硫化胶	300%定伸强度/MPa	14.61	14.12	13.63	13.34
	拉伸强度/MPa	29.42	29.22	28.64	28.73
	断裂伸长率/%	550	550	550	540
	撕裂强度/kN·m^{-1}	85.53	71.59	69.63	67.67
	压缩永久变形/%	43	53	53	52

表4.2-97　Cariflex ICP-703与Cariflex IR-305和NR的胎面硫化胶的性能对比

项目	Cariflex ICP-703	NR	Cariflex IR-305
拉伸强度/MPa	26	29.42	26.0
300%定伸强度/MPa	12.75	13.24	12.26
相对伸长率/%	600	600	600
硬度（邵氏A）	60	60	60
生热（在80℃以上）/℃	14	18	16

N，*N'*-间苯基双马来酰亚胺是一种多功能轮胎料的化学改性剂。它可显著提高橡胶对织物帘线的黏合力，提高混炼胶焦烧稳定性以及对热氧和热的机械稳定性。用1.5~2份间亚苯基双马来酰亚胺改性的夹层硫化胶具有较好的耐疲劳性能（热老化后尤为突出）。

另一类化学改性剂是带官能团的二烯烃低聚物。如相对分子质量为 3 000～4 000、含 2.4%端异氰酸酯基的聚丁二烯和聚异戊二烯（80:20）嵌段共聚物；相对分子质量为 3 000，含 3.8%端酰肼基的聚异戊二烯等。使用这类低聚物或能与官能团及橡胶大分子反应的改性剂（如改性剂 PY），可提高 СКИ-3 胎面硫化胶的耐疲劳性、动态模量（E）和抗切口增长，但内摩擦系数（K）和 100℃下滞后损失（K/E）升高，生热较高，致使某些操作性能劣化。但若上述改性胶料中再加入 0.3 份对亚硝基二苯胺，则可改善混炼胶的黏弹性能和生胶强度，并降低硫化胶的滞后损失。

（2）添加各种硫化促进剂

硫化时添加各种促进剂可提高硫化胶的性能。除工业上常用的促进剂外，用 N-间或对羧基苯基马来酰亚胺促进剂，不但不影响混炼胶的焦烧性能（可克服羧基改性 IR 易焦烧的不足），还可提高硫化胶的撕裂强度和抗疲劳性能。用亚硝基保护的二异氰酸酯作促进剂，可提高硫化胶的热稳定性和动态性能。N-取代-2-硫醇基苯并噻唑衍生物，如 1，4-双（苯并噻唑烷-2-硫-1 亚甲基）哌嗪是一种新型硫化促进剂。加入该促进剂 1.5～2.0 份后，硫化胶的主要物理力学性能保持不变，而动态疲劳和热稳定性则有所改善，适用于浅色 IR 的硫化。

（3）并用其他聚合物改性

IR 与其他合成橡胶并用，或添加各种结晶性聚合物，是最具经济意义的一类改性方法。常用的并用改性聚合物有卤化丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、丁苯吡共聚物、反式-1，4-聚异戊二烯、反式聚戊烯、低压聚乙烯和等规聚丁烯等。近来，国内外研究者围绕此领域展开了广泛的研究。以下列出几种较新的聚合物并用改性技术。

1）IR（СКИ-3）与顺丁橡胶（СКД）和聚乙烯（ПЭВД）并用改性　这些聚合物的内聚能和相容性相近，因此，符合 Flory 溶解度理论，有助于它们良好地共混。由图 4.2-25 所示，胶料的工艺性能随 ПЭВД 用量的增加而改善，因为黏度下降，强度性能（拉伸强度、撕裂强度和硬度）均有所提高。对于共混物而言，这些指标随热塑性材料的用量的增加而单调增大，这时，就像用 ПЭВД 与含有热塑性材料的生胶高温混合、同步硫化制备热塑性硫化胶一样，性能与加入的热塑性材料的数量有关，没有极值特性。

2）IR 与氯丁橡胶和苯乙烯异戊二烯三元嵌段共聚物并用改性　IR（СКИ-3）和氯丁橡胶（ЦСР-70）由于有优良的综合力学性能而被广泛应用。但其热力学不相容，具有比较粗的相结构，且具有不同的硫化体系，导致其共混物的力学性能难以得到进一步提高。利用苯乙烯异戊二烯三元嵌段共聚物（HTC30）作增容剂就可以较明显地提高其相容性，从而提高力学性能，如图 4.2-26。

3）IR 与氟橡胶并用改性　利用氟橡胶（СКФ-26）和 IR（СКИ-3）并用可提高橡胶的耐油和耐热性能。不过，这两种橡胶的相容性较差，必须加入增容剂改性，通常的改性剂有环氧丙烯酸酯树脂和含硫氨基硅烷树脂。不同配方的混合胶料耐油性如图 4.2-27 所示。

3.5　配方

IR 的一般配方技术与以往 NR 所积累的经验并没有什么本质的区别。与 NR 相比，需要特殊考虑的仍然是 NR 中含有的非橡胶成分会对其硫化过程产生影响这一点。此外，在制定配方时，还必须考虑到 IR 分子结构上的差异（微观结构、相对分子质量分布等）对其加工特性和硫化胶物性（定伸强度）的影响。表 4.2-98 是顺式异戊二烯橡胶的基本配方。

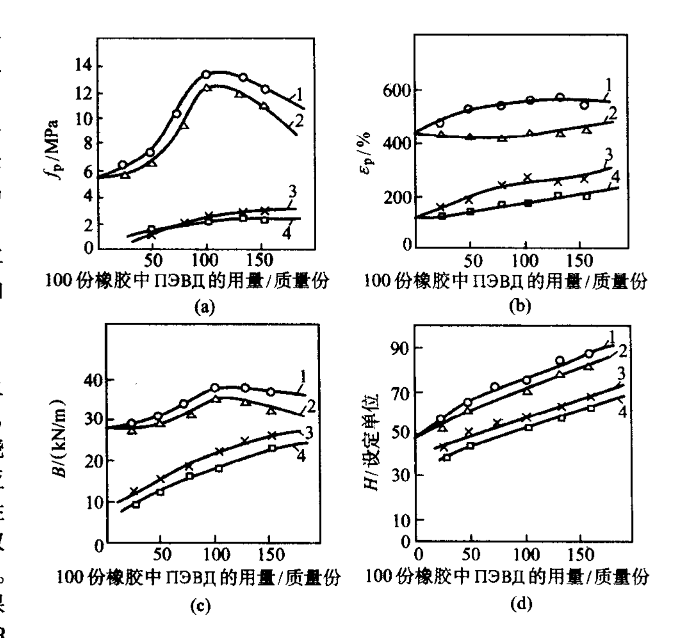


图 4.2-25　拉伸强度（a）、断裂伸长率（b）、断裂强度（c）和硬度（d）与热塑性材料用量的关系

1—（СКИ＋СКД）/ПЭВД10803-020 热塑性材料；
2—（СКИ＋СКД）/$B_{NJIOTEPM}$热塑性材料；
3—（СКИ＋СКД）/ПЭВД10803-020 机械共混物；
4—（СКИ＋СКД）/和 $B_{NJIOTEPM}$机械共混物

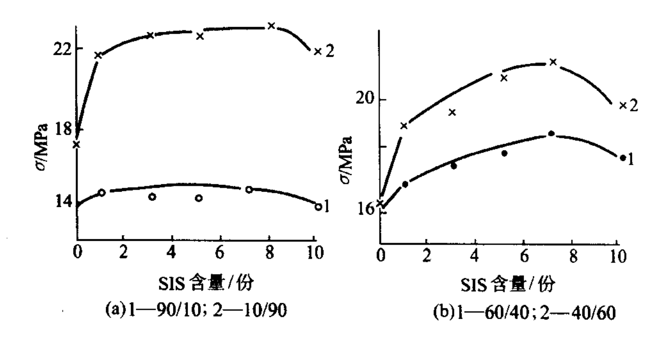


图 4.2-26　СКИ-3 与 ЦСР-70 共混胶料的力学性能 HCT－30 含量的关系

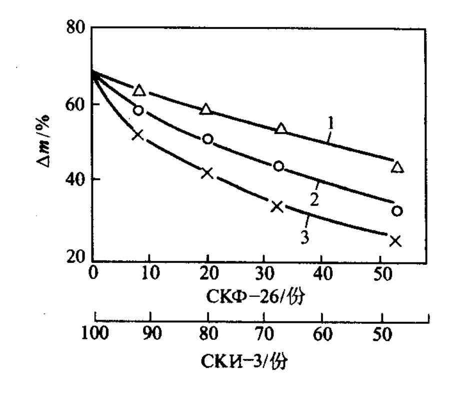


图 4.2-27　不同齐聚物改性剂的 IR 与氟橡胶并用硫化胶，在变压器油中膨胀（25℃、25 天）增量百分比

1—无改性剂；2—环氧丙烯酸酯树脂 2 份；
3—含硫氨基硅烷树脂 3 份

表 4.2-98 顺式异戊二烯橡胶的基本配方 份

项目	ISO	ASTM	Natsyn 200	Natsyn 400	KURARAY IR-10	稀土 IR	Natsyn 400	JSR IR-2200
配合剂								
生胶	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	4.0	2.0	2.0
防老剂（受阻酚）	—	—	0.5	0.5	—	—	0.5	—
硫黄	2.25	2.25	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.25
促进剂 CZ	—	—	0.5	0.5	—	0.9	—	—
促进剂 TBBS（NS）	0.7	0.7	—	—	—	—	—	0.7
BIK①	—	—	0.2	0.2	MSA1.0	—	0.6	—
促进剂 DOTG	—	—	—	—	—	—	0.4	—
促进剂 DM	—	—	—	—	—	—	—	—
硬脂酸铅	—	—	—	—	—	—	—	—
高耐磨炉黑	35.0	35.0	—	—	45.0	45.0	—	35.0
合计	144.95	144.95	110.2	110.2	156.0	156.9	110.5	144.95
物理力学性能								
硫化条件（145℃）/min			20	20	25	30	40	145℃ × 30 min
拉伸强度/MPa			22.6	22.6	30.4	≥26.5	20.6	26.9
伸长率/%			725	725	600	≥500	735	670
300%定伸强度/MPa			1.76	1.76	—	12.7	1.96	9.3
硬度（邵氏 A）			39	38	—	65	41	58

① 尿素，表面处理剂。

表 4.2-99 列示了 IR 载重胎胎面胶、缓冲胶、外层肤、内层胶配方。IR 的其他应用配方举例见表 4.2-100 至表 4.2-118。

表 4.2-99 载重轮胎各部件配方 份

项目	IR				并用胶			
	胎面胶	缓冲胶	外层胶	内层胶	胎面胶	缓冲胶	外层胶	内层胶
IR	100	100	100	100	50	80	80	80
顺丁橡胶	—	—	—	—	50	20	20	20
硬脂酸	3	2.5	2.5	2.5	3	2.5	2.5	2.5
石蜡	1	—	—	—	1	—	—	—
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂 4010	1.2	1	1	1	1.2	1	1	1
防老剂 D	1	1	1	1	1	1	1	1
防老剂 H	0.3	—	—	—	0.3	—	—	—
防老剂 A	—	1	1	1	—	1	1	1
中超耐磨炉黑	45	—	—	—	50	—	—	—
低结构高耐磨炉黑	—	40	30	25	—	40	25	20
混气炭黑	—	—	10	—	—	—	10	5
半补强炭黑	—	5	—	10	—	5	5	10
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	2.5	2.5	2.5
促进剂 NOBS	0.6	0.7	0.7	0.6	0.9	0.7	0.8	0.7
促进剂 TT	—	0.03	0.05	0.05	—	0.03	0.03	0.03
三线油	5	4	4	4	6	4	3	3
合计	164.6	162.73	157.75	152.65	170.4	162.15	156.83	151.73



表 4.2-100　护舷配方

配方/份				硫化胶性能（150℃、60 min）			
IR（IR-2200）	100	防老剂 4010NA	2	拉伸强度/MPa	25.6	回弹性/%	49.5
氧化锌	5	防老剂 AW	2	100%定伸强度/MPa	2.0	压缩永久变形（100℃、72 h）/%	53.4
硬脂酸	3	石蜡	1	300%定伸强度/MPa	10.6		
高耐磨炉黑	55	硫黄	2.5	伸长率/%	540		
芳香烃油	10	促进剂 MSA	0.7	硬度（邵氏 A）	56~58		

表 4.2-101　电线外皮配方

配方/份				硫化胶性能（150℃、30 min）	
IR（IR-2200）	50	硫黄	0.2	拉伸强度/MPa	20.0
NR	50	高耐磨炉黑	30	伸长率/%	510
氧化锌	5	活性轻质碳酸钙 CC	90	100%定伸强度/MPa	2.3
硬脂酸	2	石蜡	1	300%定伸强度/MPa	7.6
促进剂 TT	2.5	环烷油	3	硬度（邵氏 A）	62
促进剂 CZ	6.8	防老剂	2.3	撕裂强度/（kN·m）	36.3

表 4.2-102　IR 和 NR 的全胶靴配方对比

项目		1	2	3	4
组分/份					
风干胶片		100	50	30	—
IR		—	50	70	100
氧化锌		5.0	5	5	5
硬脂酸		0.7	0.7	0.7	0.7
硫黄		2.3	2.3	2.3	2.3
活性轻质碳酸钡 CC		30	25	25	25
轻质碳酸钙		30	25	25	25
碳酸镁		20	30	30	30
二氧化钛		4	4	4	4
防老剂 SP		0.7	0.7	0.7	0.7
促进剂 Mix2 号		1.0	1.2	1.2	1.2
促进剂 TS		0.1	0.1	0.1	0.1
硫化胶性能					
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$		42.0	49.5	38	35
门尼焦烧（125℃）					
t_5/min		10.3	8.4	7	6.5
t_{35}/min		11.2	9.5	8.2	7.6
V_m		28.5	37.5	27.5	28.5
混炼胶收缩率/%		14.6	16	17.4	9.0
拉伸强度（140℃硫化）/MPa	硫化 10 min	21.4	21.5	18.8	20.7
	硫化 20 min	20.5	19.9	18.5	18.3

续表 4.2-102

项目		1	2	3	4
伸长率/%	硫化 10 min	620	660	680	720
	硫化 20 min	600	680	680	700
定伸强度（100%/300%）/MPa	硫化 10 min	21/61	20/46	18/39	17/34
	硫化 20 min	21/60	19/41	17/36	16/31
硬度（JIS）	硫化 10 min	55~56	53~54	55~56	53~54
	硫化 20 min	53~54	53~54	52~53	53
撕裂强度/kN·m^{-1}	硫化 10 min	48	38	35	32
	硫化 20 min	42	36	33	32

表 4.2-103　透明胶底配方

配方/份				性能			
IR(IR-2200)	100	碳酸镁	10	门尼黏度	63.0	300%定伸强度/MPa	36
透明氧化锌	2.5	水合二氧化硅（VN-3）	40	t_5/min	4.9	硬度（JIS）	58~64
硫黄	2.0	促进剂 6 号	1.8	t_{10}/min	14.1	撕裂强度/kN·m^{-1}	66.6
硬脂酸	2	促进剂 DM	1.0	V_{max}	35.7		
黑油膏	5	促进剂 TS	0.4	拉伸强度/MPa	24.4		
石膏	0.5			伸长率/%	770		



表 4.2-104 胶丝配方

配方/份				硫化胶性能（135℃、30 min）			
IR	100	钛白粉	3	拉伸强度/MPa	27.6	撕裂强度/kN·m⁻¹	42.9
氧化锌	2.5	石蜡	0.5	伸长率/%	780	伸长永久变形/%	39
硬脂酸	1.0	促进剂 F	1.5	100%定伸强度/MPa	0.9		
硫黄	2.5	二甘醇	1.0	300%定伸强度/MPa	1.8		
水合二氧化硅（VN-3）	10	防老剂	1.5	500%定伸强度/MPa	4.6		

表 4.2-105 导尿管配方

配方/份				硫化胶性能（135℃、35 min）			
IR（IR-2200）	70	硫黄	2.0	拉伸强度/MPa	25.3	硬度（邵氏 A）	33
白绉片	80	促进剂 BG	0.5	伸长率/%	880	撕裂强度/kN·m⁻¹	33.7
活性氧化锌	0.5	促进剂 TS	0.8	100%定伸强度/MPa	0.7		
硬脂酸	1.5	水合二氧化硅（VN-3）	3.0	300%定伸强度/MPa	1.3		

表 4.2-106 医药用瓶塞配方

配方/份				硫化胶性能（149℃、17 min）			
IR(Cariflex IR-30)	99.5	促进剂 D	0.8	拉伸强度/MPa	17.7	伸长率/%	1 050
硫黄	2.0	硬脂酸锌	2.0	500%定伸强度/MPa	1.4	硬度（邵氏 A）	27
促进剂 DM	0.8			900%定伸强度/MPa	4.6		

表 4.2-107 血浆瓶塞配方

配方/份				硫化胶性能			
IR(Cariflex IR-307)	100	硬脂酸	2.0	门尼焦烧（122℃）t_5/min	20	注压成形条件	

续表 4.2-107

配方/份				硫化胶性能			
硫黄	2.5	聚乙二醇-6000	0.4	硫化条件	（150℃、4 min）	机筒温度/℃	92
氧化锌	3.0	促进剂 CZ	1.0	硬度（邵氏 A）	50	注射压力/MPa	6.1
抗氧防老剂(非污染性)	1.0	促进剂 TS	0.1			注压时间/s	6
中粒子热裂法炭黑	76					模型温度/℃	180

表 4.2-108 与食品接触的橡胶制品配方（食品容器垫圈、瓶塞）

配方/份				硫化胶性能（150℃、8 min）	
IR(Cariflex IR-307)	100	硬脂酸	3.0	拉伸强度/MPa	8.7
硫黄	1.0	钛白粉	2.0	500%定伸强度/MPa	0.92
氧化锌	3.0	软化剂（Shellflex 61-P）	10	伸长率/%	970
抗氧防老剂（非污染性）	1.0	微晶石蜡	1.0	硬度（邵氏 A）	36
重质碳酸钙	100	促进剂 TT	1.0		

表 4.2-109 奶嘴配方

配方/份				硫化胶性能（150℃、5 min）			
IR(Cariflex IR-307)	100	月桂酸锌	1.0	拉伸强度/MPa	25.3	硬度（邵氏 A）	23
硫黄	2.0	促进剂 TT	0.1	900%定伸强度/MPa	5.5	直角撕裂强度/kN·m⁻¹	30.1
硬脂酸	1.0	促进剂 TS	1.0	伸长率/%	1 100		
硬脂酸锌	2.0	油酸二丁胺（Barak）	1.6				



表 4.2-110　防震橡胶

项目			1	2	3
配方/份	NR（RSS 1 号）		50	—	—
	IR（IR-2200）		—	50	50
	聚丁二烯橡胶（BR-1220）		50	50	50
	硫黄		2	2	2
	促进剂 CZ		1	1	1
	促进剂 TT		0	0	0.1
	氧化锌		5	5	5
	硬脂酸		2	2	2
	快压出炉黑		55	55	55
	防老剂		1.5	1.5	1.5
	操作油		5	5	5
	振动圆盘式硫化仪（150℃）	t_5/min	8.3	8.6	7.0
		t_{95}/min	13.5	13.9	10.2
硫化胶物性(150°)	抗张强度/MPa	硫化 15 min	22.5	22.7	22.4
		硫化 30 min	22.1	22.4	22.1
		硫化 45 min	22.2	21.9	21.8
	伸长率/%	硫化 15 min	400	410	400
		硫化 30 min	400	420	400
		硫化 45 min	420	410	410
	100%定伸强度/MPa	15 min	5.0	4.6	5.1
		30 min	4.7	4.5	4.7
		45 min	4.5	4.5	4.5
	300%定伸强度/MPa	15 min	17.5	17.1	17.7
		30 min	17.2	16.8	17.2
		45 min	16.3	16.4	16.8
	硬度（邵氏 A）	15 min	67	66	68
		30 min	67	66	67
		45 min	67	65	66
	压缩永久变形/%　室温、7 日	压缩率 20%	8.8	7.3	5.8
		压缩率 25%	10.0	6.7	5.0
		压缩率 30%	8.2	6.9	6.2
	压缩永久变形/%　70℃压缩率 20%	压缩 19 h	13.0	10.7	10.7
		压缩 97 h	23.3	19.6	19.4
		压缩 169 h	27.0	23.1	23.5
	压缩永久变形/%　70℃压缩率 30%	压缩 19 h	11.7	11.6	10.8
		压缩 97 h	25.2	22.6	21.3
		压缩 169 h	30.0	26.3	24.4
	卢氏回弹性 硫化 30 min/%		63.5	66.5	68.0

表 4.2-111　IR 和 NR 的高发泡软质海绵配方的对比

项目			1	2	3
配方	NR（RSS 3 号）		100.0	—	50.0
	IR（Ameripol SN-600）		—	100.0	50.0
	氧化锌		5.0	5.0	5.0
	硬脂酸		5.0	5.0	5.0
	活性轻质碳酸钙 CC		5.0	5.0	5.0
	环烷油		5.0	5.0	5.0
	防老剂号 200		1.0	1.0	1.0
	发泡剂 A		5.0	5.0	5.0
	发泡剂 B		5.0	5.0	5.0
	促进剂 DM		0.4	0.6	0.4
	促进剂 D		0.4	0.4	0.4
	硫黄		3.0	3.0	3.0
性能	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$		13.5	13.5	14.0
	振动圆盘式硫化仪（140℃）	t_5/min	5.4	4.7	4.7
		t_{95}/min	21.9	15.7	15.3
	表观相对密度（发泡实验：发泡条件）	140℃、27 min	0.106	0.090	0.101
		145℃、23 min	0.104	0.093	0.101
		150℃、20 min	0.103	0.091	0.100

表 4.2-112　海绵胶布配方　　份

配方				
IR（IR-2200）	10	发泡助剂		5.0
氧化锌	5	硫黄		2.5
硬脂酸	2	促进剂 DM		1.5
碳酸钙	50	促进剂 TT		0.3
陶土	50	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$		22.5
油	20	发泡实验	135℃、20 min/%	310
发泡剂	5.0	发泡条件	145℃、10 min/%	330

表 4.2-113　胶布配方

项目	指标
配方/份	
IR（IR-2200）	70
IR（1778）	30
氧化锌	5

续表 4.2-113

项目	指标
硬脂酸	1.0
硬质陶土（Dixle Clay）	60
轻质碳酸钙	40
活性轻质碳酸钙 U	40
防老剂 SP	1.0
促进剂 DM	1.0
促进剂 D	0.6
促进剂 TS	0.1
硫黄	2.0
硫化胶物性（140℃、15 min）	
抗张强度/MPa	12.6
伸长率/%	620
300%定伸强度/MPa	4.2
硬度	58
撕裂强度/kN·m^{-1}	26

表 4.2-114 自行车外胎（琥珀色）配方 份

项目		用量
配方	IR（IR-2200）	50
	NR（SMR-5L）	50
	氧化锌	2.5
	硬脂酸	2.0
	硫黄	2.0
	碳酸镁	20
	水合二氧化硅（VN-3）	15
	蜡类	3～4
	促进剂 F	0.8
	三乙醇胺（TEA）	0.5
硫化胶物性（150℃、15 min）	抗张强度/MPa	30.0
	伸长率/%	850
	100%定伸强度/MPa	1.1
	300%定伸强度/MPa	2.4
	硬度（邵氏 A）	39
	回弹性/%	47.3
	压缩永久变形(70℃、72 h)/%	32.7

表 4.2-115 体育用品（橡胶配方） 份

项目		用量
配方	IR（IR-2200）	50
	风干胶片	50
	氧化锌	1.5
	硬脂酸	1.5
	硫黄	2.0
	水合二氧化硅	1.0
	促进剂 Mix # 1	1.0
	促进剂 TS	1.0
	颜料	
硫化胶物性（170℃、3 min）	抗张强度/MPa	25.3
	伸长率/%	770
	100%定伸强度/MPa	0.9
	100%定伸强度/MPa	2.0
	硬度（JIS A）	37
	撕裂强度/kN·m^{-1}	35

表 4.2-116 血浆瓶塞配方 份

项目		用量
配方①	IR（IR-307）	100
	硫黄	2.5
	氧化锌	3.0
	抗氧防老剂②（非污染性）	1.0
	中粒子热裂炭黑	75
	硬脂酸	2.0
	聚乙二醇-6000	0.4
	促进剂 CZ	1.0
	促进剂 TS	0.1
性能	门尼焦烧（t_5，122℃）/min	20
	硫化胶物性（150℃、4 min）	50
	硬度（邵氏 A）	
	注压成形条件	
	机筒温度/℃	92
	注射压力/MPa	6.0
	注压时间/s	6
	模型温度/℃	180

① 要按配方顺序加料。
② 为 Age-Rite White（N，N'-二 β-萘基对苯二胺）。



表 4.2-117 医药用瓶塞配方 份

项目		用量
配方[①]	IR（IR-307）	99.5
	硫黄	2.0
	促进剂 D[②]	0.8
	促进剂 DM[②]	0.82.0
硫化胶物性（149℃、7 min）	抗张强度/MPa	17.3
	500%定伸强度/MPa	1.4
	900%定伸强度/MPa	4.5
	伸长率/%	1.50
	硬度（邵氏 A）	27

① 按配方顺序加料。
② 促进剂 D 和促进剂 DM 是以 50/50 的比例预先制成 NR（白绉片）的母炼胶使用的。
注：（盛胰岛素或青霉素容器用瓶塞配方）。

表 4.2-118 预食品相关的橡胶制品配方 份

项目		用量
配方[①]	IR（IR-307）	100
	硫黄	1.0
	氧化锌	3.0
	抗氧防老剂（非污染性）	1.0
	重质碳酸钙	100
	硬脂酸	3.0
	钛白粉	2.0
	软化剂（Shellflex 61-p）	10
	微晶石蜡	1.0
	促进剂 TT	1.0
硫化胶物性（150℃、8 min）	抗张强度/MPa	8.5
	500%定伸强度/MPa	0.9
	伸长率/%	970
	硬度（邵氏 A）	36

① 要按配方顺序依次加料。
注：食品容器的垫圈、瓶塞用配方。

3.6 牌号

商品化的聚异戊二烯橡胶的主要生产厂商及部分牌号列于表 4.2-119 至表 4.2-127。

表 4.2-119 俄罗斯 Volzhsiki 合成橡胶公司
（Volzhski Kauchuk）

牌号	顺式-1，4-结构含量/%	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	防老剂类型
SKI 3D[①]	>96	65	污染
SKI 3（a）	>96	80	污染
SKI 3（b）	>96	69	污染
SKI 3（c）	>96	59	污染

① SKI 即 CKИ 的英文商品名。

表 4.2-120 俄罗斯 SK Premyer 公司

牌号	顺式-1，4-结构含量/%	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	防老剂类型
SKI 3P	>96	65	污染
SKI 3S	96		污染
SKI 3（a）	>96	80	污染
SKI 3（b）	>96	69	污染
SKI 3（c）	>96	59	污染

表 4.2-121 俄罗斯 Togliatti 合成橡胶公司
（Togliattisyntezkauchuk）

牌号	顺式-1，4-结构含量/%	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	防老剂类型
SKI 3P	>96		污染
SKI 3S	96		污染
SKI 3（a）	>96	80	污染
SKI 3（b）	>96	59	污染
SKI 3（c）	>96	69	污染
SKI 4.2-01（a）	>96	<80	污染
SKI 4.2-01（b）	>96	70	污染

表 4.2-122 俄罗斯 Nizhnekamskneftekhim 公司

牌号	顺式-1，4-结构含量/%	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	防老剂类型
SKI-3 Group Ⅰ	>96	75-85	污染
SKI-3 Group Ⅱ	>96	65-74	污染

表 4.2-123 俄罗斯合成橡胶公司（Kauchuk Co.）

牌号	顺式-1，4-结构含量/%	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	防老剂类型
SKI 3（a）	>96	59	污染
SKI-5	99	75	非污染
SKI 3（a）	>96	80	污染
SKI 3（b）	>96	69	污染

表 4.2-124 美国 Goodyear 轮胎和橡胶公司

牌号		顺式-1，4-结构含量/%	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	防老剂类型
Natsyn	2200	98	80	非污染
	2205	98	80	非污染
	2210	98	60	非污染

表 4.2-125 德国壳牌化学公司
(Shell Chemicals)

牌号		顺式-1，4-结构含量/%	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	防老剂类型
Cariflex	IR-305	92		非污染
	IR-307	92		非污染
	IR-309	92	45	非污染
	IR-310	92	45	非污染

表 4.2-126 日本瑞翁公司（Nippon Zeon Co.，Ltd.）

牌号		顺式-1，4-结构含量/%	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	防老剂类型
Nipol	2200	98	83	非污染
	2200L	98	70	非污染
	2205	98	83	非污染

表 4.2-127 日本合成橡胶公司
(Japan Synthetic Rubber Co.)

牌号		顺式-1，4-结构含量/%	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	防老剂类型
JSR	2200	98	82	非污染
	2200J	98	82	非污染

4 氯丁橡胶（CR）

4.1 合成与种类

4.1.1 合成方法

工业上由氯丁二烯生产氯丁橡胶以乳液法聚合为主，其反应机理属于自由基加聚反应。由于氯丁二烯分子中氯原子的存在，聚合反应速度非常快（在同样聚合条件下，比异戊二烯的聚合速度快 700 多倍），聚合时产生的活性增长链可以同时带有两个或多个自由基，因此其聚合终止速度很慢，从而导致聚合物的分子量很高，同时极易发生交联和支化反应而产生凝胶。在氯丁橡胶生产中最关键的环节是采用有效的调节剂来控制聚合物分子量、减少支化和交联程度，达到适用性能。

氯丁橡胶的工业生产过程由乳液（含助剂）配制、聚合、胶乳脱气和单体回收、胶乳冷冻凝聚及后处理等四个工序组成，其工艺流程示意图见图 4.2-28。氯丁橡胶的制法是将氯丁二烯单体在 40～50℃下进行乳液聚合。乳液聚合通常采用间歇操作，以适应多品种生产的特点，对通用产品和大批量产品可采用连续聚合。聚合操作时，多采用带玻璃衬里或搪瓷衬里聚合釜，于 40℃以下采用松香酸皂为乳化剂，石油磺酸钠为磺化剂，过硫酸钾为引发剂，硫黄（或硫醇、调节剂丁）作为分子量及分子结构调节剂。当聚合转化率达到 90%时，加入终止剂（或防老剂）终止聚合。所得胶乳用直接蒸汽减压闪蒸脱除并回收未反应的氯丁二烯，然后用醋酸液为凝聚剂使胶液凝聚、析出胶粒，再经冷冻转鼓制成膜带，经洗涤、热风干燥、卷成条带、切块、称量包装即制得氯丁橡胶产品。

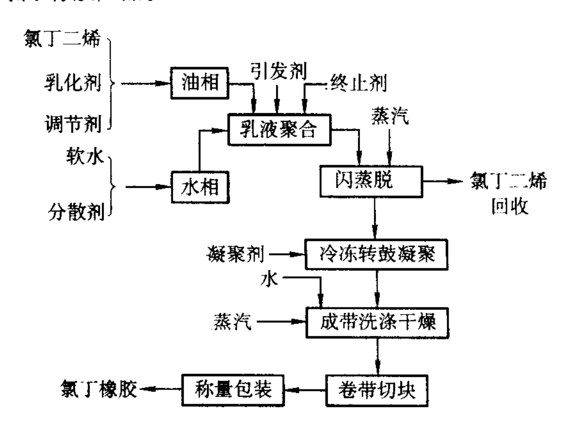


图 4.2-28 冷冻转鼓法生产氯丁橡胶工艺流程示意图

聚合过程有连续和间歇两种。聚合反应过程大致可分为三个阶段。第一阶段为引发剂加入后聚合釜内的温度稳定于 40℃左右的时间，称为诱导期。这一阶段是引发剂分解形成初级自由基并进而与单体形成活性中心的过程。第二阶段为反应激烈期，在此阶段，链增长反应迅速进行，体系的黏度变大，此时对釜内温度的控制十分重要，应注意调节，防止暴聚。第三阶段为反应后期，这时反应速度下降，为了维持正常的反应速度，常用补加氨水的方法促使残余的引发剂分解，以提供较多的自由基，使聚合体系达到所要求的相对密度。

在硫调节中，由于硫与氯丁二烯共聚，所以当硫的用量多时，聚合物中的过硫键也多，有利于聚合反应后断链反应的进行。因此，在一定范围内增加硫的用量，有助于分子量的均匀。秋兰姆的用量是按断链机理依硫的用量而定的，生产中往往过量使用，以尽量消除过硫键，达到提高橡胶稳定性的目的。但用量过高时，会使橡胶的塑性降低，而且也增加了成本。

氯丁橡胶有固态产品和胶乳产品。聚合所得胶乳添加适量助剂即得氯丁胶乳产品。而固态氯丁橡胶则必须对聚合所得胶乳进行后处理。后处理过程中凝聚的方法有两种，一种是电解质法，另一种是冷冻转鼓法。电解质法是以氯化钠、氯化钙、盐酸和热水为凝聚剂，在三个带搅拌器的凝聚槽中完成的，故又称为三级凝聚。冷冻转鼓法是指在内部通入冷冻盐水的转鼓，浸在盛有胶乳的浴槽中转动，在低温条件下，使胶乳中胶粒的流动性下降并使分散剂失效，导致胶乳体系稳定性下降，从而使聚合物凝结在转鼓表面，形成连续胶带。本法的优点是不需加电解质，因此所得橡胶的电绝缘性能高，且由于采用低温操作，生产环境也得到改善，此外，由于得到的胶带薄，易干燥，故使得用于干燥的能耗低。

4.1.2 氯丁橡胶的种类

氯丁橡胶根据其性能和用途可分类如图 4.2-29 所示。



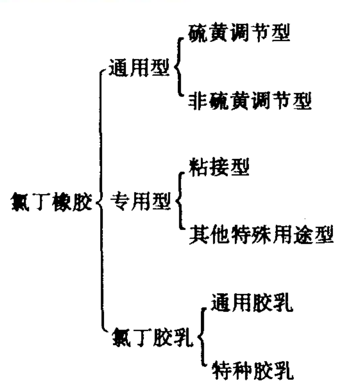


图 4.2-29 氯丁橡胶的分类

也有将氯丁橡胶按特性分为 A、B、C、D、E、F 六个类别，其中 A 类是氯丁橡胶的通用型，结晶性中等；B 类的结晶性在 A 类和 C 类之间；C 类的结晶性低，耐寒性良好；D 类是含有凝胶的氯丁橡胶，压出性良好；E 类是硫黄调节型氯丁橡胶；F 类的结晶性最高，因黏合性良好，故被用作黏合剂。

(1) 通用型氯丁橡胶

通用型氯丁橡胶是较早的一个品种，其力学性能良好，尤其是抗撕裂性和弹性在氯丁橡胶中是比较突出的，但其储存稳定性较差，室温储存不能超过 1 年，加工过程中易焦烧，有粘辊现象。通用型氯丁橡胶大致可分为两类，即采用硫黄作调节剂，秋兰姆作稳定剂的硫黄调节型（简称为 G 型），以及不含这些化合物的非硫黄调节型（简称为 W 型）。前者硫化时必须使用金属氧化物（氧化镁和氧化锌）；后者硫化时不仅要使用金属氧化物，而且还要使用硫化促进剂。G 型和 W 型氯丁橡胶的性能比较见表 4.2-128。

硫黄调节型氯丁橡胶采用硫化和秋兰姆作调节剂，由乳液聚合制得，结构比较规整，供一般橡胶制品使用，故属于通用型的橡胶。其基本型为 GN 型，该胶稳定性较差，加工性类似于天然橡胶，是最早生产的一个品种。当前最常用的是 GNA 型，相当于国产氯丁橡胶的 CR1212 型，它是为改进前者的稳定性而研制的，在前者聚合后的胶乳中加入防老剂丁制成，稳定性较好，但有污染性，其他性能与 GN 相同。

非硫黄调节型氯丁橡胶采用硫醇（或调节剂丁）作调节剂，由乳液聚合法制得。由于分子中不含硫黄，不会形成因硫键断裂而生成的活性基团，所以橡胶的储存稳定性好。该橡胶与 G 型相比，其优点是加工性好，加工过程中不易焦烧、不易粘辊，操作条件容易掌握，制得的硫化胶有良好的耐热性和较低的压缩变形，但硫化速度慢，结晶性较大。该胶的基本型是 W 型，相当于国产橡胶的 CR2322 型。

(2) 专用型氯丁橡胶

专用型氯丁橡胶指用作黏合剂及其他特殊用途的氯丁橡胶。这些橡胶多为结晶性很大的均聚物或共聚物，具有专门的性质和特殊用途。

氯丁橡胶中具有特殊性能的品种牌号性能及用途见表 4.2-129。

表 4.2-128 G 型和 W 型氯丁橡胶的性能对比

项目		G 型	W 型
调节型		分子中含有硫黄，采用秋兰姆作稳定剂	不含硫黄，采用硫醇作调节剂
原料	生胶稳定剂	除 GT 外，比 W 型差	很稳定
加工性	促进剂	不用也可硫化	必须用
	塑炼效果	有效，根据品种不同，也可使用塑解剂	塑炼效果不大
	黏性	大	小
	胶料挺性	因塑炼而减小	除 WB 外，均较大
	压出状态	可压出光滑表面	塌瘪崩裂少
	硫化速度	受促进剂的影响比 W 型小	随促进剂的种类和用量不同而变化较大
力学性能	撕裂强度	比 W 型强	
	弹性	比 W 型大	
	伸长率	比 W 型大	
	压缩永久变形		在高温下比 G 型好
	耐热性		比 G 型好
	耐屈挠龟裂性	比 W 型好	
	抗拉强度	含胶率高时比 W 型大	高填充时比 G 型大
	触感	近似于天然橡胶	
	黏合性	近似于天然橡胶、丁苯橡胶的黏合性，比 W 型好	
	其他性质	如耐候、耐臭氧、耐燃性等二者相当	



续表 4.2-126

项目		G型	W型
应用		应用于需要黏合的未硫化胶制品，要求胶料柔软的制品以及复杂制品要求在高温下有较高撕裂强度时	在压出制品中，要求硫化中变形小的制品，强调耐热的制品、要求高温稳定性好的制品

表 4.2-129 特殊氯丁橡胶的品种牌号性能及用途

胶种	商品牌号		性能						用途
	美国	前苏联	调节剂	外观	相对密度	稳定性	门尼黏度	结晶度	
氯丙橡胶	ILA	H-10	不含硫	琥珀	1.22	中		中	耐油制品
		H-3							
氯丙橡胶			不含硫	琥珀					耐油、耐老化制品
凝胶型氯丁橡胶	S		TMTD	琥珀	1.2	中		极低	鞋底或氯丁橡胶软化剂
膏状氯丁橡胶	FB、FC								胶黏剂、氯丁橡胶软化剂
高反式氯丁橡胶	HC				1.25	优	20~30	高	类似古塔波胶，作密封材料
软氯丁橡胶	KNR	HT	含硫	琥珀	1.23			低	胶浆、其他氯丁橡胶软化剂

4.2 结构与性能

4.2.1 分子链结构

氯丁二烯在聚合过程中生成1，2和3，4四种结构的聚合体，1，4-加成产物中，又可分为反式-1，4、顺式-1，4两种：

$$\text{+CH}_2\text{—C(Cl)(CH=CH}_2\text{)+}_n \quad (1)\ (2)\ (3)\ (4)$$

2,4 加成

$$\text{H}_2\text{C=C(Cl)—+CH—CH}_2\text{+}_n \quad (1)\ (2)\ (3)\ (4)$$

1,3加成

$$\text{—H}_2\text{C(H)C=C(Cl)CH}_2\text{—}$$

反式-1,4 结构

$$\text{—H}_2\text{C—C=C(CH}_2\text{—)(Cl)}$$

顺式-1,4 结构

各种结构所占比例分别为：顺式-1，4 结构占 88%~92%；反式-1，4 结构占 7%~12%；1，2 结构占 1.5%；3，4 结构占 1%。其中反式-1，4 结构决定氯丁橡胶的结晶度，其比例越大，结晶度越高。1，2 和 3，4 结构则为主要的支链中心。氯丁橡胶由于其分子链双键上带有氯原子，故提高了它对自由基反应以及对臭氧和阳光辐射的稳定性。氯丁二烯分子的偶极矩（4.77×10^{-30}C·m）比异戊二烯分子的偶极矩（1.28×10^{-30}C·m）大。由于氯丁二烯分子的极性较高，故聚合物链中的链节大多数都按1，4-1，4位取向。

全顺式-1，4-聚氯丁二烯是由 2-（三丁基）-1，3-丁二烯经本体聚合后再经氯解制得，有规立构反式-1，4-聚氯丁二烯是由预冷至-180~130℃下生成的大氯丁二烯晶体，经辐射聚合制得的。这两类聚合物的结构见表4.2-130。

表 4.2-130 聚氯丁二烯的微观结构 %

顺反式类型	链接方式			微观结构分布			
	头-尾,	头-头,	尾-尾,	反式-1，4	顺式-1，4	1，2-链节	3，4-链节
顺式聚氯丁二烯	50~60	20~25	20~25	0	99	<0.1	1.0
反式聚氯丁二烯	70~80	10~15	10~15	93	6	0.6	0.4

4.2.2 聚集态结构

氯丁橡胶比天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶等的结晶倾向性大，无论生胶或硫化胶在低温下都具有明显的结晶倾向，致使变硬而影响使用。氯丁橡胶具有规整的分子排布和可逆的结晶性能。通常影响橡胶结晶性的因素包括聚合温度、共聚物组成及软化剂。实际应用的胶黏型聚氯丁二烯是在20℃以下聚合的，其结晶性高；40℃聚合的非硫调节型氯丁橡胶的结晶性次之；而40℃聚合的2-氯-1，3-丁二烯与2，3-二氯-1，3-丁二烯的共聚型氯丁橡胶的结晶性最小，当温度升高到60~70℃时，其结晶现象消失。

氯丁橡胶的结晶度、结晶速度和熔化转变温度与聚合温度呈反函数关系。在-40℃制得的聚合物，结晶度约38%（T_m为-73℃）；在40℃制得的聚合物，结晶度约12%（T_m为45℃）。由已知无定形聚合物的密度和结晶聚合物的密度即可计算结晶度。聚氯丁二烯相的熔化热约为96 kJ/kg，结晶活化能为104 kJ/mol。不同分子量和交联度对结晶速度稍有影响，在-12℃时结晶最快，其熔化速度约15℃，高于结晶速度。

4.2.3 物理性质

氯丁橡胶的主要物理性质见表4.2-131。

氯丁橡胶结构通式为：

$$-CH_2 \leftarrow\!\!\!\!-\ \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2 \rightarrow_n CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-$$

用硫黄和秋兰姆类作调节剂的氯丁橡胶结构式为：

$$\leftarrow\!\!\!\!-\ CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2 \rightarrow_n S_x \leftarrow\!\!\!\!-\ CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2 \rightarrow_n S_x-$$

$(x=2\sim6, n=80\sim100)$

用硫黄作调节剂的氯丁橡胶有如下 3 种结构型式：

$$C_{12}H_{20}S-\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\overset{\displaystyle SC_{12}H_{20}\ \vdots\ HCH}{\overset{|}{C}}-Cl$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \underset{\displaystyle IHCH\ \vdots\ H}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-\cdots H$$

$$C_{12}H_{25}S-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\cdots-CH_2-CH=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH_2-SC_{12}H_{25}$$

$$C_{12}H_{25}S-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle SC_{12}H_{25}}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\cdots-H$$

表 4.2-131　氯丁橡胶的主要物理性质

项目	数值	项目	数值
相对密度	1.15 ~ 1.25（一般为 1.23）	相对介电常数	75
玻璃化温度	-40℃	折射率（25℃）	1.404 0
使用温度范围	-30 ~ 90℃（最高可达 160℃）	结晶温度范围	-35 ~ +32℃
分解温度	233 ~ 258℃	最宜结晶温度	-12℃
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	45 ~ 120		

氯丁橡胶虽然属于不饱和碳链橡胶，但实际上它不具有正常不饱和聚合物的特点，而是介于饱和和不饱和聚合物之间。由于极性及较高的结晶性，又使得它具有良好的力学性能和极性橡胶的一些特点。

1）氯丁橡胶的抗张强度　氯丁橡胶由于分子链中含氯原子，因而具有极性，在通用橡胶中，其极性仅次于丁腈橡胶。其生胶具有很高的抗张强度和伸长率，所以属于自补强性橡胶。氯丁橡胶的力学性能和天然橡胶相似，其分子绝大多数由线型结构的 α-聚合体组成，分子结构规整，分子链中含有氯原子极性基团，增加了分子间的作用力，因而在外力作用下，较易拉伸结晶（自补强性），分子不易滑脱，不易断链，另外，相对分子质量较大（2 万 ~ 20 万），其相对分子质量的分布也较为均匀，所以具有较大的与天然橡胶相当的抗拉强度（21 ~ 28 MPa）。

氯丁橡胶与天然橡胶性能比较见表 4.2-132。

2）耐水性、气密性好　氯丁橡胶的耐水性比其他合成橡胶好，若加入耐水性物质，则耐水性更好。氯丁橡胶的气密性比一般合成胶高，仅比丁基橡胶差，且比天然橡胶高 5 ~ 6倍。

4.2.4　化学性质

1）优异的耐燃性　氯丁橡胶等含卤素的聚合物都有不自燃的特点。当接触火焰时可燃烧，但离火便自熄。这与其组成、低燃烧热以及当形成焦炭时可释放出 HCl 的热分解历史有关。在强迫燃烧时，氯丁橡胶燃烧产物中未发现有光气，其点火温度为 900℃。加入不同配合剂的胶料其燃烧性能有所不同。氯丁橡胶的氧指数为 38 ~ 41。氯丁橡胶的耐燃性在通用橡胶中是最好的，一般耐燃性制品多采用氯丁橡胶制造。



表 4.2-132 氯丁橡胶与天然橡胶性能比较

项目		天然橡胶	氯丁橡胶	项目	天然橡胶	氯丁橡胶
纯胶配方	抗拉强度/MPa	17.2~24.0	20.6~27.5	耐燃性	劣	良~优
	伸长率/%	780~850	800~900	耐汽油	劣	良
炭黑配合	抗拉强度/MPa	24.0~30.9	20.6~24.0	耐甲苯	劣	劣
	伸长率/%	550~650	500~600	耐三氯乙烯	劣	劣
弹性		优	良~优	耐醇类	优	优
抗撕裂性		优	良~优	耐醚类	劣	劣~可
耐磨性		优	良~优	耐甲乙酮	可~良	劣
耐老化性		良	优	耐乙酸乙酯	可	可
耐臭氧性		劣	优	耐无机酸	劣~良	良~优
耐日光性		良	优	耐碱	良	优
耐蒸汽性		良	良	脆性温度/℃	-50~-70	-35~-55

2）优良的耐油、耐溶剂性能　氯丁橡胶的耐油性仅次于丁腈橡胶而优于其他通用橡胶，这是因为氯丁橡胶分子中含有极性氯原子，增加了分子极性，根据相似相溶的原理，一般碳氢化合物（油类）没有极性或极性很小，所以很难使氯丁橡胶溶胀或溶解。除芳香烃及氯化烃油类之外，氯丁橡胶在其他溶剂中都很稳定；耐无机酸、碱腐蚀性也很好。几种橡胶耐酸性比较见表4.2-133。

表 4.2-133 几种橡胶的耐酸性比较

酸类	丁腈橡胶	丁苯橡胶	天然橡胶	氯丁橡胶
H_3BO_3	优	优	优	优
H_2SO_4（含量10%以下）	优	优	优	优
HCl（含量65%以上）	优	良	优	良
HF（含量65%）	中	良	良	优
HNO_3（含量10%以上）	劣	劣	劣	劣
HCN	良	良	—	良
乙酸	良	中	中	良
甲酸	劣	优	优	劣
硬脂酸	优	中	中	优

氯丁橡胶无抗耐性及抗耐性较差的化学药品如表4.2-134和表4.2-135。

表 4.2-134 氯丁橡胶无抗耐性的化学药品

无机	有机
铬酸	芳烃（苯、甲苯、萘、异丙苯）
硝酸（含量10%以上）	环烷烃（四氢化萘、十氢化萘）
硫酸（含量75%以上）	氯化烃（氯苯、二氯乙烷、四氯化碳等）
次氯酸	酯类
氯气	芳香系醚
过氧化氢	胺类
SO_3	酮类

表 4.2-135 对氯丁橡胶稍有浸蚀的化学药品

无机	有机
氢氟酸（含量30%以上）	脂肪烃（2-乙基丁烯、*N*-己烷-1、*N*-辛烷-2、4-甲基-2-戊烯）
溴酸（含量40%以上）	环烷烃（环己烷、甲基环戊烷）
盐酸（含量30%以上）	脂肪族酸（乙酸、酪酸、油酸、硬脂酸）
磷酸（含量85%以上）	三氯乙酸
硫酸（含量50%~75%）	苯酚、苯甲酸、苯甲醇
亚硫酸（含量6%以上）	脂肪系醛、糠醛
氯化亚锡（含量10%以上）	丙酮、氯化丙酮
重铬酸钾	醚（二苯醚、乙醚、二丁基醚）
氧化汞（含量10%以上）	苯胺
二氯化铁（含量25%以上）	丙烯腈、氟里昂-22

3）优良的耐热、耐光及耐老化性　氯丁橡胶分子链的双键上连有氯原子，使得双键和氯原子都变得不活泼，因此氯丁橡胶的耐老化性甚为优越，氯丁橡胶的耐热老化及耐臭氧老化性能优于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶，仅次于乙丙橡胶、丁基橡胶。几种橡胶的耐臭氧性能比较及允许使用温度分别见表4.2-136和4.2-137。

氯丁橡胶的耐热性和丁腈橡胶相当，能在150℃下短期使用，在90~110℃能使用四个月之久。使用温度每提高10℃，寿命相应降低50%。

表 4.2-136　氯丁橡胶和其他橡胶耐臭氧性能比较

橡胶	发生龟裂时间	试验条件
天然橡胶	1.5 h 以下	臭氧浓度 0.017% 温度 20℃ 试样在拉伸 25% 的状态下进行试验
丁苯橡胶	13 h	
丁腈橡胶	4 h	
氯丁橡胶	21 h	
丁基橡胶	35 h	

表 4.2-137　几种常用橡胶的允许使用温度　℃

橡胶	高温使用界限	最高使用温度	低温使用界限
天然橡胶	130	70 ~ 80	
丁苯橡胶	140	80 ~ 100	-66 ~ -77
丁腈橡胶	170	100 ~ 110	-42
丁基橡胶	150		
氯丁橡胶	160	120 ~ 150	-32

4）良好的黏合性　氯丁橡胶黏合性较好，因而被广泛用作胶黏剂。氯丁橡胶系胶黏剂占合成橡胶类胶黏剂的 80%，其特点是黏合强度高，适用范围广，具有弹性，使用简便，一般无需硫化。

5）电性能　氯丁橡胶是极性胶，其绝缘性不够好，比天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶低，体积电阻率为 10^{10} ~ 10^{12} Ω·cm，介电常数为 6 ~ 8 kHz，击穿电压为 16 ~ 24 MV/m，功率因素 0.01 ~ 0.04，所以只能用于电压低于 600 V 的场合。

电绝缘性能较差：氯丁橡胶在使用中由于会缓慢地放出氯化氢，致使其与某些配合剂作用生成金属氯化物，故其介电性能较差。通常只适用于配制电缆用中等绝缘胶料。

4.2.5　缺点

1）相对密度较大　氯丁橡胶的相对密度在 1.15 ~ 1.25 之间，一般为 1.23，比天然橡胶和其他合成橡胶都大，所以，在使用同体积的橡胶时，氯丁橡胶的用量最多。这样，使得氯丁橡胶的制品费用较高，同时也限制了它的使用范围。

2）氯丁橡胶的低温性能较差　由于氯丁橡胶分子结构的规整性及结晶性能的可逆性，内聚力较大，限制了分子的热运动，特别在高温下，热运动更困难，在拉伸变形后难于恢复原状，即产生结晶，使橡胶失去弹性，甚至发生脆折断裂现象，因此耐寒性不好。氯丁橡胶的结晶范围为 -35 ~ 32℃，脆折温度为 -35 ~ -40℃。氯丁橡胶的最低使用温度为 -32℃，在油中的耐寒性仅优于 ACM、CPE、高丙烯腈含量的 NBR 和 FPM。

3）储存稳定性差　氯丁橡胶在室温下也具有从 α-聚合体向 μ-聚合体（硫化胶状）转化的性质，未经硫化的氯丁橡胶在储存过程中，易发生化学变化，以致出现局部硬化现象，称为预硫化（焦烧），即门尼黏度增加，焦烧时间缩短，硫化速度加快，且有臭味。这种现象的产生是由于氯丁橡胶分子结构中存在硫元素所致。此外，在氯丁橡胶的分子中还含有少量的 1，2-结构，这种结构上的氯原子活性很强，在热、氧或水的作用下很容易脱出氯化氢，形成活性基侧链，进而产生交联，导致预硫化。氯丁生胶预硫化后，会造成加工困难，并使黏结性能下降，压出坯粗糙，甚至完全不能使用。非硫调节型氯丁橡胶比硫调节型氯丁橡胶储存稳定性好。图 4.2-30 为几种不同类型氯丁橡胶的储存稳定性。

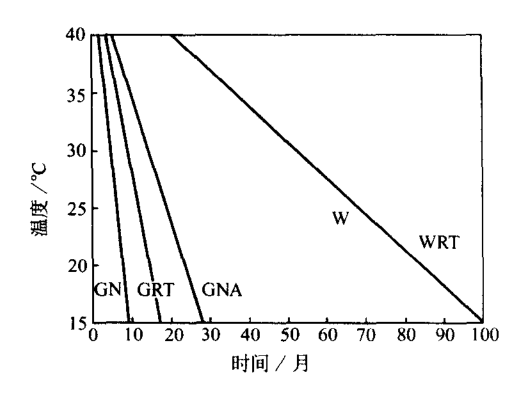


图 4.2-30　几种不同类型氯丁橡胶的储存稳定性

4.3　用途

氯丁橡胶是开发较早的胶种，综合性能较好，用途较广泛。

1）电线、电缆的包皮材料　由于氯丁橡胶耐日光、耐臭氧和具有优良的不延燃性，是矿山、船舶理想的电缆材料，尤其适于制作电缆护套，还常作汽车、飞机、发动机的点火电线，原子能发电厂的控制电缆，以及电话电线等。用氯丁橡胶作外套的电线电缆其安全使用期较天然橡胶长 2 倍以上。

2）运输带、传动带　氯丁橡胶由于具有优良的力学性能，所以很适于制作运输带和传动带，尤其是用他制作传动带优于其他橡胶。

3）耐油胶管、垫圈、防腐衬里　基于氯丁橡胶良好的耐油、耐化学腐蚀、耐热等特性，广泛用于制造耐油制品及各种胶管、胶带、垫圈以及耐化学腐蚀的设备衬里，特别是耐热输送带、耐油及耐酸碱胶管等。

4）密封垫、支承垫　氯丁橡胶有良好的密封及耐屈挠性，越来越多的汽车部件用氯丁橡胶制造，如窗架、软管的各种密封垫等，还用作桥梁、矿井升降车、油槽等的支承垫。

5）胶黏剂、密封剂　以氯丁橡胶为主要原料制成氯丁胶黏剂，具有良好的可挠性，且耐老化、耐化学药品和耐油，粘接强度也较高。由于氯丁胶乳不含有机溶剂，所以在安全、卫生方面有明显的优点，其中羧基氯丁胶乳可以用作橡胶与金属的黏合剂。氯丁橡胶作胶黏剂约占合成橡胶胶黏剂的 80%，氯丁橡胶品种中高结晶性的 AD、AC 牌号，我国的 CR2441、CR2481 等牌号多用做胶黏剂，有时也采用其他牌号氯丁橡胶与高结晶品种并用。由于氯丁胶黏剂具有极性，故粘接基材的适用范围广，主要用于玻璃、铁、硬聚氯乙烯、木材、胶合板、铝、各种硫化胶、皮革等的黏合。

6）其他方面应用　除上述用途外，氯丁橡胶还广泛用于交通工具领域及建筑领域中。例如，在公共汽车和地铁的车厢里使用氯丁橡胶泡沫座垫，可防止火灾；飞机上，用天然橡胶和氯丁橡胶的混炼胶制作耐油部件；发动机配用胶件、垫件、密封圈等；在建筑方面，用于高层建筑的胶垫，既安全又防震；把氯丁胶乳加入沥青中，可提高沥青的耐龟裂性能，用作高层建筑的涂层，经久耐用。此外，氯丁橡胶还可用作人工堤防、截流装置上的巨型密封，印染、印刷、造纸等工业用胶辊，气垫、气袋、救生用具、帐篷用胶布等。

由于氯丁橡胶的相对密度高于其他通用合成橡胶，耐低温性能差，且售价也较高，故不用于制造轮胎等。



4.4 改性

氯丁橡胶的相对密度大、耐寒性差、易于预硫化是其致命弱点，这些缺陷限制了它的应用范围。近来国内外进行了大量的研究工作，其中最重要的研究是实现氯丁二烯与其他单体的共聚来达到改性目的。例如，使氯丁二烯与异戊二烯共聚，可制得低相对密度、耐寒和易于加工的氯丁橡胶；使氯丁二烯与苯乙烯共聚得到的氯丁橡胶，其结晶过程得到延缓，降低了预硫化速度，同时增加了其耐寒性能，与丙烯腈共聚，可进一步提高其耐油性能和耐热性能；与2，2-二氯丁二烯共聚，有效地改善了其耐寒性能和加工性能等。

此外，氯丁橡胶还可与天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和顺丁橡胶并用，以改善黏合性、耐屈挠性、耐撕裂性、耐臭氧性、耐油性和抗黏辊性等。

4.4.1 氯丁橡胶之间的相互并用

氯丁橡胶的品种、型号很多，且各具特色。当单用某一型号的氯丁橡胶不能满足加工性或物性要求时，可以通过并用其他型号的橡胶来改进。为了在不增加硫化胶硬度的前提下，提高胶料的黏度，可以并用高黏度型氯丁橡胶；当由于污染等原因而不能使用增塑剂时，可以并用低黏度型氯丁橡胶；若并用结晶速度较慢的氯丁橡胶，则可提高抗结晶性，反之，为了提高结晶速度时，可并用结晶性高的氯丁橡胶；硫黄调节型氯丁橡胶的增塑效果好，并有黏合力，但其开炼机加工性能波动很大，并用非硫黄调节型氯丁橡胶后，加工性能可以得到平衡。

4.4.2 与天然橡胶并用

氯丁橡胶与天然橡胶并用的目的，在于改进加工性、提高粘合强度以及改善耐屈挠和耐撕裂性能等。但由于氯丁橡胶中使用的氧化镁有促进天然橡胶焦烧的作用，故要根据掺用天然橡胶的多少相应地减少氧化镁用量。并用配方举例见表4.2-138。

表4.2-138 氯丁橡胶和天然橡胶并用胶物理性能

项目		指标
配方/份	氯丁橡胶W型	50
	天然橡胶	50
	防老剂	1
	硬脂酸	1.5
	快压出炉黑（FEF）	30
	操作油	7
	氧化锌	5
	促进剂DM	0.7
	促进剂DOTG	0.3
	硫黄	2
性能	门尼焦烧时间（MS121℃，t_{10} = 30 min）	
	硫化胶物理性能(162℃、15 min)	
	100%定伸应力/MPa	1.6
	300%定伸应力/MPa	7.7
	抗拉强度/MPa	25.3
	伸长率/%	60.8
	硬度（邵氏A）	5.3

4.4.3 与丁苯橡胶并用

为了降低成本等缘故，常在氯丁橡胶中并用丁苯橡胶。同时，并用也可以改进低温特性，使耐结晶性、耐低温脆性得以提高，但耐臭氧性、耐油性、耐候性等均随并用比例的增加而下降。所以，需要配用高效抗臭氧防老化剂。硫化体系可采用无硫黄硫化体系和硫黄硫化体系。前者采用促进剂D和六硫化双五亚甲基秋兰姆体系时，耐热性好，耐高温压缩永久变形性能也好。在氯丁橡胶/丁苯橡胶并用胶中填加5.0%的硫化钡或硫化锌，对并用胶具有一定的补强作用。并用配方举例见表4.2-139。

表4.2-139 氯丁橡胶与丁苯橡胶的并用配方及力学性能

项目			1	2
配方/份	氯丁橡胶		50	50
	丁苯橡胶（SBR 1500）		50	50
	苯基-β-萘胺和二苯基对苯二胺的混合物(Akroflex CD)		50	50
	二芳基对苯二胺（Wingstay 100）		2	2
	硬脂酸		0.5	0.5
	半补强炉黑（SRF）		5	5
	硬质陶土		90	90
	操作油		12	12
	氧化锌		5	5
	氧化镁		2	2
	促进剂TS		1.0	—
	促进剂DOTG		1.0	1.0
	硫黄		1.5	—
	促进剂TRA		—	2.5
	焦烧时间（MS121℃）t_{10}/min		33	18
硫化胶物理性能(153℃)	400%定伸应力/MPa	10 min	4.7	3.6
		20 min	5.0	3.8
		30 min	5.2	4.1
	拉伸强度30 min/MPa		13.9	13.6
	伸长率30 min/%		700	780
	硬度（邵氏A）		61	64
	180℃弯曲试验（121℃下达到脆化天数）/天		10	16
	压缩永久变形（100℃、70 h）/%		63	57
	在ASTM 3号油中的体积膨胀(100℃、70 h)/%		154	170

4.4.4 与丁腈橡胶并用

为提高氯丁橡胶对芳香族油的抗耐性，改进粘辊性，以便于压出和压延操作，可并用丁腈橡胶。氯丁橡胶与低丙烯腈含量丁腈橡胶较容易混合，与中、高丙烯腈含量丁腈橡胶混合性较差些。

在硫黄调节型氯丁橡胶中，当丁腈橡胶的掺用量低于20%时，硫化体系可沿用氯丁橡胶的配方；当丁腈橡胶掺用量大于20%时，需要并用促进剂DM和M等噻唑类促进剂；



当丁腈橡胶用量大于 50%时，则要并用促进剂 TMTD 等秋兰姆类促进剂；如果丁腈橡胶的用量超过 80%，则可按丁腈橡胶配方处理。

当丁腈橡胶与非硫黄调节型氯丁橡胶并用时，除了使用秋兰姆与硫黄并用的硫化体系外，也可使用促进剂 TMTD 和六硫化双五亚甲基秋兰姆。

应当注意的是，秋兰姆、噻唑对丁腈橡胶起促进剂作用，而对氯丁橡胶则起延迟剂作用，因此，当丁腈橡胶与氯丁橡胶按 50/50 并用时，两者先分别制成母胶后再进行混合，效果较好。

若以氯丁橡胶为主进行考虑，丁腈橡胶并用量可达 25 份，这样既可以大幅度提高耐油性，也可使氯丁橡胶的特性不发生显著的降低。

并用配方举例见表 4.2-140。

表 4.2-140　氯丁橡胶与丁基橡胶并用配方及力学性能

项目			1	2	3	4	5
配方/份	氯丁橡胶		100	75	50	85	
	丁腈橡胶（中高丙烯腈含量）			25	50	75	100
	苯基-β-萘胺和二苯基对苯二胺的混合物（Akroflex CD）		2	2	2	2	2
	氧化镁		4	3	2	1	
	硬脂酸		1	1	1	1	
	半补强炉黑（SRF）		73	77	82	86	90
	操作油		15	10	5		
	增塑剂 DBP			5	5	10	15
	古马隆树脂					10	10
	氧化锌		5	5	5	5	5
	二硫化四乙基秋兰姆（Thiuran E）			0.13	0.75	0.5	0.25
	促进剂 DM				1	1.5	1.5
	硫黄					0.75	1.5
硫化胶物理性能（153℃、30 min）	焦烧时间（MS 121℃）	V_m	22	22	31	23	25
		t_{10}	41	38	39	30	16
	100%定伸应力/MPa		5.2	5.2	5.9	5.5	4.8
	200%定伸应力/MPa		12.7	11.8	14.8	13.8	12.5
	抗拉强度/MPa		18.9	16.9	18.2	14.1	15.5
	硬度（邵氏 A）		74	75	75	74	75
	耐油、耐溶剂性（体积增加）	ASTM 3 号油 100℃、70 h	37	45	28	12	-4
		ASTM 参比燃油 B25℃、14d	48	38	31	20	9
		水（100℃、14 d）	30	26	23	18	5
		丁酮（100℃、14 d）	72	92	126	131	138
	回弹率（ASTM D-45）		65	50	47	48	49
	屈挠龟裂增长（达破坏时间）/h		7 125	7 100	67	36	5
	耐燃性	至自行灭火的时间/h	3	22	25	170	
		残余长度/cm	14.2	13.5	11.5	7.1	

4.4.5　与顺丁橡胶并用

为改进氯丁橡胶的粘辊性，提高压出和压延工艺性，可并用顺丁橡胶。随着顺丁橡胶掺用比例的增加，弹性、耐磨性、压缩生热等都得到改善，但耐油、耐臭氧老化及抗拉强度等都随之降低。

并用顺丁橡胶后，焦烧性能明显变坏，此时可提高氧化镁的用量，减少或不用氧化锌。当顺丁橡胶的并用量低于 20%时，可不另加硫化剂和促进剂；当并用量超过 20%时，应补加硫化剂和促进剂。促进剂以 NOBS、MDB、CZ、DM 等较好。氧化镁、氧化锌对氯丁橡胶/顺丁橡胶并用胶焦烧性能的影响见表 4.2-141。

表 4.2-141　氧化镁、氧化锌对氯丁橡胶/顺丁橡胶焦烧性能的影响

项目	1	2	3	4
氧化锌/质量份	5	2	0	0
氧化镁/质量份	4	4	4	7
门尼焦烧$MS_{1+10}^{120℃}$/min	12	14	21.5	24
143℃硫化时间/min	15	15	15	15
硬度（邵氏 A）	70	69	66	70
伸长率/%	366	390	372	380
抗拉强度/MPa	18.6	18.2	15.2	14.8
300%定伸应力/MPa	15.6	14.6	13.0	12.1
永久变形/%	5	6	6	6
老化系数（100℃、48 h）	0.873	0.881	0.943	0.930

4.4.6　与异戊橡胶并用

氯丁橡胶与异戊橡胶并用可改善异戊橡胶的耐天候性，但二者并用的相容性较差。为了改善氯丁橡胶与异戊橡胶的相容性，可在并用胶中填加第三组分，即异戊二烯与苯乙烯聚合的热塑性弹性体（NCT-30）。第三组分在并用胶中起相容剂的作用，可改善并用胶的力学性能。硫化体系一般选用异戊橡胶的硫黄促进剂和氯丁橡胶的氧化锌、氧化镁促进剂 NA-22 并用的硫化体系。并用胶混炼时，先在氯丁橡胶中混入 ZnO 和 MgO，在异戊橡胶中混入硫黄、亚磺酰胺类硫化促进剂，并将 NCT-30 也混入异戊橡胶中。再将这两种混炼胶进行共混。并用配方举例见表 4.2-142。

表 4.2-142　氯丁橡胶与异戊橡胶并用配方及力学性能

项目		1	2	3	4
配方/份	氯丁橡胶（Neoprene W）	100	5		
	氧化镁	2	1.6	1.2	
	硬脂酸	0.5	0.6	0.7	1
	高耐磨炉黑	40	40	40	40
	防老剂 264	2	1.6	1.2	
	促进剂 NA-22	0.35	0.28	0.21	
	硫黄		0.5	1.0	2.5
	促进剂 DM		0.2	0.4	1.0
	促进剂 D		0.06	0.12	0.3
	胶料门尼黏度	95.5	71.5	67.0	47.5



续表 4.2-142

项目			1	2	3	4
硫化胶物性（150℃、50min）	振动圆盘式硫化仪试验（150℃）	t_5/min	2.7	3.4	3.2	2.5
		t_{95}/min	32.7	34.0	32.2	10.0
	拉伸强度/MPa		251	175	149	315
	扯断伸长率/%		290	280	290	600
	300%定伸应力/MPa					130
	硬度（邵氏 A）		70	68	65	61
	回弹性		51.5	50.5	47	62.5
	压缩永久变形（100℃、72h）/%		45.1	63.9	80.6	54.5

4.4.7 与其他橡胶并用

为进一步改进氯丁橡胶的耐臭氧老化性能，适当并用乙丙橡胶是极其有效的。并用乙丙橡胶还可改善氯丁橡胶的耐热性，但拉伸性能和耐油性降低较大，应严格控制其并用量。

此外，氯丁橡胶还可与氯化丁基橡胶、氯化聚乙烯等并用，得到的并用胶均具有较好的力学性能。

4.5 配方

4.5.1 配合剂及配合技术

（1）助促进剂

1）高活性 MgO　作为氯丁橡胶的助促进剂，其主要作用是中和硫化、热老化和使用过程中释放出来的氯化氢。除去氯化氢可避免橡胶自动催化解聚，从而使橡胶具有较大的稳定性。MgO 在硫化（交联）过程中，本身也消耗一部分，通常使用4份 MgO 和5份 ZnO 可获得加工安全和硫化速度综合平衡的典型硫化系统。较高水平的 MgO 可应用于高温模压，即注射模压；较低水平的 MgO（2份）可应用于某些连续硫化的硫化系统。最好选用细粒子沉淀法、锻烧的具有高活性表面的 MgO，碘值高于 130 更好。

2）铅丹（Pb_3O_4）为改善耐水性，通常用铅丹（20份）代替 MgO/ZnO 并用。由于健康的原因，它以三元乙丙橡胶为分散载体（含 90%）的形式加入。由于铅丹与氯化氢的反应有限，对稳定性影响小，因此，对氯丁橡胶 W 型和 T 型也常常被限制使用。

3）酯酸钙　这种稳定剂只限于作为助促进剂使用，一般在配方中加入与4份 MgO 的等物质的量（54份）的硬脂酸钙，可以延缓热老化时胶料的硬化，并且可在 100℃、7天之后硬度提高5度以下的场合使用。

（2）硫化剂

金属氧化物是氯丁橡胶应用最多的硫化体系，单用 ZnO 易产生焦烧，单用 MgO 则硫化速度下降，两者并用效果最佳。一般把 ZnO 作为硫化剂。其他金属氧化物如 MgO、Pb_3O_4 为助促进剂。

（3）硫化促进剂和硫化体系

1）调节型（G型）　氯丁橡胶 G 型只能单独采用金属氧化物获得满意的硫化效果。通常不需要加有机促进剂即可硫化。为了加速硫化，可加入 0.5 份含有分散剂的活性亚乙基硫脲（ETU，也称 NA-22），其硫化程度和硫化程度的提高，以及焦烧性能的下降（加入 0.25 份就可明显缩短焦烧时间），与加入量成正比。也就是说加入促进剂可改善硫化状态、压缩永久变形和老化特性，但是这些性能的改善必须以缩短焦烧时间为代价，即使这样的焦烧时间也可为许多应用领域所接受。

2）硫醇调节型（T型和 W 型）　亚乙基硫脲广泛用作硫醇调节型氯丁橡胶的促进剂，配合量通常为 0.5 份。采用这一配合量的促进剂可获得最佳硫化胶的性能（撕裂强度、抗屈挠龟裂）和良好的其他性能（回弹性、老化性及压缩永久变形性）。但有时可能会导致操作安全性欠佳，因此最好选用 ETU + TMTD 并用体系。采用 0.5 份亚乙基硫脲可获得操作安全、硫化速度适中的胶料，加入 TMTD 则可在维持硫化不变的前提下，明显改善胶料的操作安全性。但是 TMTD 还存在降低硫化程度的倾向，这就是为什么必须增大 ETU 配合量以保持较低的压缩变形的原因。

3）采用空间位阻硫脲的硫化　采用 ETU 或 ETU + TMTD 作为硫化体系的胶料存在操作上的一些困难，操作安全性欠佳。解决这一问题的方法之一就是采用受阻 ETU 衍生物。采用这一产品对含 0.5 份 ETU 的氯丁橡胶传统胶料与1份 ETU + 0.5 份 TMTD 硫化体系进行比较（用受阻亚乙基硫脲 0.5份、0.7份、1.5份）。即使受阻亚乙基硫脲配合量 1.5 份，也可使胶料的操作安全性保持在 120～180℃之间或更高的操作温度，从 40 min 后流变仪数据可以看出，配合量为 1.5 份时，可在 150～160℃或更高的硫化条件下，获得最佳的硫化程度。当然也就意味着硫化时间延长，硫化温度有所降低，例如 153℃、40 min 和165℃、30 min。实际上可考虑将硫脲应用于高温硫化领域，例如注压。

4）采用各种硫脲衍生物的硫化体系　ETU 通常赋予硫化胶定伸应力、弹性、压缩变形和热老化性能最好的综合平衡。在炭黑胶料中加入 CBS 或 TMTD，在矿物填料如陶土中加入 MBTS 能够改善加工安全性。除亚乙基硫脲，其他已经使用或能够使用的硫脲衍生物有二乙基硫脲（DETU）、二丁基硫脲（DBTU）、二苯基硫脲（DPTU）、三丁基硫脲（TBTU）、三甲基硫脲（TMTU）和四甲基硫脲（TeMTU）等。

5）硫醇调节型氯丁橡胶的非硫脲衍生物的硫化体系　长期以来均使用无亚乙基硫脲或其他硫脲衍生物的硫化体系对氯丁橡胶进行硫化，包括 TMTM/DOTG/S 硫化体系、过氧化物（过氧化二异丙苯）硫化体系或 DOTG 与防焦剂（如水杨酸）并用的硫化体系。但是近年来由于亚乙基硫脲可能存在一些危害，促使开发商加快开发新的促进剂替代品。采用 TMTM/DOTG/S 的硫化体系，其组成为：TMTM1 份、DOTG 1 份、S 1 份，可获得与亚乙基硫脲相近的硫化速度和硫化胶性能，只是后者的操作安全性更佳。但该硫化体系中由于存在硫黄，因胶料的耐热性较差，压缩永久变形略高。其他可用的促进剂包括：TMTM、DPG 或 DOTG/S 系统，具有最好的耐热性，但 70℃下的压缩变形不好。硫黄用0.5～1.0份，可获得最好的综合性能平衡，胶料抗焦烧性和储存稳定性良好。加入 0.3～0.4 份 ETU 给出了具有加工安全性的快速硫化。采用2份 DETU 或 DPTU 可实现 200℃连续硫化或在低的额定温度下允许的硫化周期。某些胶料在通常的加工过程中很容易焦烧，应当尽量将胶料的热历史保持到最小，建议冷冻储存。耐水的氯丁橡胶胶料，一般采用 TMTM/S 作为硫化系统时要加 0.5～1.0 份铅丹。酸性填料易引起焦烧，使储存稳定性变差，因此选择炉法炭黑和非酸性陶土为好。

采用 DOTG 盐 + 水杨酸的硫化体系，只在少数浅色胶料中使用。因为硼酸二邻苯二酚酯的二邻甲苯胍盐长期以来用作硫黄和琉醇调节型氯丁橡胶的促进剂。如在包铅硫化的浅色电线护套应用中，有时仍作为含硫系统的代用品，但因其活性高必须与防焦剂（水杨酸）结合使用。切割法胶丝和医用制品要求硫化胶具有高伸长率和撕裂强度，可用水杨酸 + 促进剂体系，但快速硫化易焦烧，仅适用于冷加上被料和矿物填料的配方。



6）最新研制的氯丁橡胶促进剂　用二丁基二硫代磷酸锌（ZDBP）、二丁基二硫代磷酸锌二胺（ZADP）或无锌硫化体系（二丁基二硫代磷酸胺 ADBP）能代替 TMTD 或硫脲，不产生有毒的亚硝基物质，而且还可调节硫化速度。用 1 份 *N*-环已基-2-苯基噻唑次磺酰胺或二硫代硫基苯并噻唑就可使硫黄-调节剂复合型氯丁橡胶硫化，同样也不产生有毒的亚硝基物质。噻三嗪硫酮（TAT）用量低于 1 份，并用硫化迟延剂，其硫化活性比 NA-22 高。用亚乙基双（二硫代氨基甲酸）锌和亚乙基双（二硫化秋兰姆）的络合物盐，对二氧化硅/硫化钡/高活性炭黑（10/5/5 份），可替代 ZnO 和 MgO 使氯丁橡胶硫化，胶料的加工安全性和流动性较好，硫化时间可缩短 23%～50%，硫化胶的撕裂强度、耐磨性、抗屈挠性、耐油型和耐热性均获得改善，而橡胶制品的使用寿命可延长 3～7 倍。

（4）硫化迟延剂

在 G 型氯丁橡胶中，加入 1 份 MBTS（DM）就是一种有效的硫化迟延剂。在 W 型和 T 型氯丁橡胶中，MBTS、CBS、TMTD都是有效的迟延剂。

（5）防老剂

氯丁橡胶与不饱和的通用弹性体不同，它本身具有抗氧、臭氧、热和光的攻击性。然而，要保证长期的使用性能，仍必须加入一些有效的防氧剂和抗臭氧剂。在防氧剂中，辛基化二苯胺（OD）加入 2～4 份作为热稳定剂既不影响焦烧和储存稳定性，又相对地不污染。酮胺类和喹啉类为基的防老剂，严重影响焦烧和储存稳定性，应避免使用。在抗臭氧剂中，有效的防臭氧剂具有污染性，而且有使加工安全性变差的倾向。在对苯二胺的衍生物中，二芳基对苯二胺对焦烧和储存稳定性影响轻微，防护作用时间长，在水中不抽出，挥发性低。所有的对苯二胺（PPD）衍生物都会发生迁移，导致彩色制品表面污染。微晶石蜡和石蜡都是物理防老剂，两者并用，或与化学防老剂混合使用，效果更佳。提炼煤焦油过程中的主要成分为氢化芳烃的馏分，可以作为防老剂，其防老效果超过胺类防老剂，且能改善抗屈挠龟裂特性。

（6）补强填料

1）炭黑　氯丁橡胶需加入适当的补强填料，才能达到要求的加工性能和硬度、强度和撕裂等性能的平衡。补强填料应用最广泛的是炭黑。尽管高补强炭黑 N110（SAF）或 N 242、N220、N231、N 219（ISAF）在适宜的混炼条件下赋予胶料最好的补强性能（强度和撕裂），但在实际应用中分散困难，因此通常使用 N330（HAF）或 N326（HAF-LS）细粒子炭黑。应用最多的炭黑是 N550（FEF）、N 683（GPF）、N660（GPF）、N772 或 N 774（SRF）和 N990（MT），单用或并用满足标准和使用要求。N550、N683 成 N660 单用或与 N 772 或 N 774 并用制造挤出和压延胶料。在要求允许的情况下可用 N772、N774 或 N660 炭黑和适当水平的增塑剂制备高填充的经济胶料。此外，N772 或 N774 与矿物填料并用可以考虑用于中等水平的压缩变形和物理性能要求。

2）矿物填料　最通用的矿物填料是沉淀法白炭黑、硅酸钙、陶土和重质碳酸钙。掺合氢氧化铝可以提高燃烧温度并降低氧指数（L.O.I）。如果高填充沉淀法白炭黑，则加入 3 份三乙醇胺或其他分散剂则效果更好，可以赋予胶料最高的抗拉强度、伸长率和撕裂强度。采用煅烧陶土的胶料，可获得最好的压缩变形和电性能。重质碳酸钙作为一种廉价的非补强材料可限制使用，但它耐天候性是优良的；如果使用，则采用一种硬脂酸处理的沉淀级重质碳酸钙更好。片状滑石粉可以掺入胶料使其具有良好的挤出性能和电性能。

3）硫化胶粉　废硫化胶由于其特殊的交联网状结构，回收再利用较困难，易造成环境的污染和浪费。在氯丁橡胶中，填充 80 目活性硫化胶粉 40 份或 60～100 目的活性硫化胶粉 60 份，可提高氯丁橡胶的抗拉强度，同时可极大降低生产成本和环境的污染。

（7）增塑剂

1）油脂类　高芳香烃油可以任意比例与氯丁橡胶相容，并且具有相对低的成本。它可以增强高填充未硫化胶强度，但能轻微污染彩色硫化胶。环烷烃油没有以上影响，并可赋予胶料长期耐热性，但它的相容性限制在 15 份左右。要求在－40℃保持和提高氯丁橡胶硫化胶的屈挠稳定性，需用酯类增塑剂，但它加快了敏感级别氯丁橡胶的结晶速率。最通用的酯类增塑剂是癸二酸酯、己二酸酯、邻苯二酸酯、磷酸酯和油酸酯，其品种和用量的选择取决于低温屈挠性、挥发性和成本的综合平衡。通常使用双-2-乙基己基（二辛基）癸二酸酯。它适合这些因素的综合平衡，油酸丁酯对低温有效，但在 100℃相对易挥发。邻苯二酸酯可以是一个经济的选择，在低温要求的场合下允许使用。油酯类增塑剂的用量可以加到 5～50 份，必须仔细选择型号和质量，保证共增塑性能与氯丁橡胶的性能相平衡。

2）聚合物类　聚合物类和烃类、或古马隆-氧茚树脂都能够迟延结晶，但不能改善低温屈挠性能，磷酸酯类主要用于本身耐燃场合比较适宜，但低温屈挠性受到影响。氯化烃和石蜡以固体或液体的形式使用。其氯含量在 40%～70%之间都是适宜的。液体形式易引起粘模，因此建议采用固体的或两者并用。应当指出，它们仅限于氯丁胶料使用时才具有理想的阻燃特性。

（8）加工助剂

1）氯丁橡胶 FB　一种半流体状低分子量氯丁聚合物，在 55℃开始熔解，从一种柔软的结晶固体变成可流动的液体，作为生胶的替代物，用量为基本聚合物的 25%，可以作为一种共硫化、低黏度、不挥发、不抽出、高填充的加工助剂。在高硬度胶料中，作为改善加工性能的增塑剂，其用量取决于基本聚合物的配方，因为它可使某些胶料物理性能如耐热性和压缩永久变差；同时，它既不能提高低温屈挠性，也不能有效地降低硫化胶硬度。

2）专用油膏　专用的低油膨胀油膏可用于氯丁橡胶配方中，尤其是在低硬度的胶料中，例如软胶辊中。某些油膏降低胶料的收缩。并且可以允许较多的液体增塑剂加入，同样可使某些物理性能，尤其是压缩变形性能变差。

3）通用型加工助剂　包括硬脂酸、凡士林（石油冻）、石油或微晶石蜡和低分子量聚乙烯。硬脂酸在小型开炼机和压延机辊筒上防止粘辊时特别有效。为避免严重迟延硫化速度，在 W 型胶料中用量限制在 1 份，G 型胶料中用量 2 份。典型配方为凡士林 1 份，石蜡 1～3 份或 5 份低分子量聚乙烯，可以掺和使用。然而掺和温度超出 PE 的软化点（75～80℃）时易脱辊。石蜡是一种有效的模具润滑剂。

4）高顺式聚丁二烯　采用 3～5 份就可以使非常粘辊的胶料具有最大的脱粘性能，并且发现它对硫化有轻微促进作用。

5）三乙醇胺（TEA）和硬脂酸钙　为了使填充白炭黑胶料容易混炼，减少结构化和弹性返原以及获得理想的物理性能，应在白炭黑中加入 3%的 TEA 或硬脂酸钙。两者都应与少量填料一起加入，使胶料更容易混炼，在挤出电缆产品中应用尤为突出。

6）表面活性加工助剂　选用一种脂肪酸和三种脂肪胺为原料合成了三种离子型表面活性剂（PA-1、PA-2、PA-3），在国产氯丁橡胶中的应用表明，这三种表面活性助剂既可单独硫化氯丁橡胶，又能与氧化锌、氧化镁并用硫化氯丁橡胶，并可改善氯丁橡胶的加工性能（降低胶料门尼黏度，延长胶料焦烧时间），提高硫化胶物理性能。



4.5.2　实用配方

氯丁橡胶的实用配方分别见表 4.2-143 至表 4.2-193。

(1) 电缆套

表 4.2-143　高强度电缆套

	项目	用量
配方/份	氯丁橡胶 GW	100
	高活性 MgO	4
	辛基化二苯胺	3
	混合的二芳基对苯二胺	2
	硬脂酸	1.5
	低分子量聚乙烯	3
	GPF N660	5
	硬质陶土	45
	石蜡油	5
	ZnO	5
性能	硫化条件	230℃，1 min
	拉伸强度/MPa	23.9
	扯断伸长率/%	955
	硬度（邵氏 A）	60
	撕裂强度 C 型/$N\cdot mm^{-1}$	50

表 4.2-144　低发烟电缆套

	项目		用量
配方/份	氯丁橡胶 NPG 6206		100
	高活性 MgO		4
	辛基化二苯胺		2
	硬脂酸		0.5
	非污染型抗氧剂		1
	石蜡		1.5
	沉淀法细粒子重质碳酸钙		65
	氢氧化铝		65
	SB_2O_4		5
	磷酸三甲苯酯		20
	ETU 分散体（75%）		1.5
	MBTS		1
	ZnO		5
性能	硫化条件:蒸汽压力 1.55 MPa、3 min		
	拉伸强度/MPa		10.3
	扯断伸长率/%		760
	撕裂强度 C 型/$N\cdot mm^{-1}$		8.8
	氧指数（BS2782/1）/%		33.0
	温度指数（BS2782/1）/℃		310
	发烟指数（BS6401）	有火焰	360
		无火焰	320
	酸性气体（HCl）发射量（IEC754-1）/$mg\cdot g^{-1}$		35.9
	腐蚀性（VDE0472Part813）/（pH）		3.4
	电导/μS		240.0

表 4.2-145　可屈挠的电缆套胶料　　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 TW-100	100	芳香操作油	35
高活性 MgO	4	ZnO	5
辛基化二苯胺	2	ETU 分散体（75%）	1.25
石蜡	6	TMTD	0.75
硬脂酸	0.5	硫化条件：在超速硫化罐中硫化，蒸汽压力 1.58 MPa、90 s	
GPF N660	20	拉伸强度/MPa	11.1
硬质陶土	40	扯断伸长率/%	639
表面处理的重质碳酸钙	35	撕裂强度（BS6899）/$N\cdot mm^{-1}$	4.7

注：协作规范 HD22，1.S2：1992Type EM2。

(2) 桥梁支座垫和公路密封接缝

表 4.2-146　桥梁支座

项目	1	2	3
硬度（邵氏 A）	50	60	70
氯丁橡胶 WRT	100	100	100
高活性 MgO	4	4	4
辛基化二苯胺	2	2	2
混合的二芳基对苯二胺	1	1	1
硬脂酸	0.5	0.5	0.5
ISAF N220	15	20	30
沉淀法白炭黑		15	15
DOS	10	10	10
ZnO	5	5	5
ETU 分散体（75%）	0.7	0.7	0.7
CBS	1.0	1.0	1.0
硫化条件 153℃、15 min			
拉伸强度/MPa	20	20.9	20.6
扯断伸长率/%	570	580	460

表 4.2-147　公路填缝密封胶料　　份

配方	1	2
氯丁橡胶 W 型	50	
氯丁橡胶 WHV 型	25	
氯丁橡胶 WB 型	25	25
氯丁橡胶 WRT 型		50
氯丁橡胶 WD 型		25
氧化镁	2	2
防老剂 CD	3	3
硬脂酸	0.5	0.5
半补强炉黑（SRF）	35	35
半补强炉黑（FEF）	25	25
癸二酸二辛酯（DOS）	5	5
操作油	18	18
氧化锌	5	5
促进剂 DETU	1	1

(3) 汽车用零配件

表 4.2-148　等速节防尘套

项目	1	2	3
硬度(邵氏 A)	50	60	70
氯丁橡胶 WHV	35	35	
氯丁橡胶 WRT	65	65	
氯丁橡胶 GW			100
高活性 MgO	4	4	4
辛基化二苯胺	4	4	4
5-中基硫醇基苯并咪唑	1	1	1
混合二芳基对苯二胺	2	2	2
微晶石蜡	2	2	2
硬脂酸	0.5	0.5	0.5
SRF N770	20	50	
MT N990	50	20	
低结构炉黑			70
DOS	15	10	25
菜籽油	10	5	
ZnO	5	5	5
ETU 分散体(75%)	1	1	0.63
TMTD	1	1	0.5
硫化条件 153℃、15 min			
拉伸强度/MPa	13.4	14.5	6.7
扯断伸长率/%	58.5	500	380

表 4.2-149　火花塞罩(Vauxhall 规范 RS221)份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 GRT	100	树脂状增塑剂	10
高活性 MgO	4	ZnO	5
辛基化二苯胺	4	ETU 分散体(75%)	0.5
混合的二芳基对苯二胺	2	硫化条件 153℃、15 min	
微晶石蜡	3	拉伸强度/MPa	18
低分子量聚乙烯	5	扯断伸长率/%	700
片状滑石粉	25	硬度(邵氏 A)	55
SRF N772	5		

表 4.2-150　制动膜片　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 GRT	100	DOS	8
高活性 MgO	4	MBTS	0.5
辛基化二苯胺	2	ZnO	5
混合的二芳基对苯二胺	1.5	硫化条件 153℃、15 min	
微晶石蜡	3	拉伸强度/MPa	70
硬脂酸	0.5	扯断伸长率/%	700
HAF N330	30	硬度(邵氏 A)	65

表 4.2-151　轴向齿轮和传动轮波纹管
(VW520 66 规范)　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 GRT	100	芳香操作油	15
高活性 MgO	4	ZnO	5
辛基化二苯胺	4	ETU 分散体(75%)	0.5
混合的二芳基对苯二胺	2	CBS	
微晶石蜡	3	硫化条件 153℃、15 min	
硬脂酸	0.5	拉伸强度/MPa	10.2
MT N990	125	扯断伸长率/%	600
DOS	15	硬度(邵氏 A)	58

表 4.2-152　刮水胶片　份

项目	挤出	模压
氯丁橡胶 WRT	100	100
高活性 MgO	4	4
辛基化二苯胺	2	2
非污染型防污染剂		1.5
硬脂酸	1	0.5
SRF N772	50	60
癸二酯二辛酯	8	
ZnO	5	5
ETU 分散体(75%)	1	
3-甲基-2-硫化噻唑		1.5

表 4.2-153　发动机防震垫(60 度级)　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 WRT	100	ZnO	5
高活性 MgO	4	ETU 分散体(75%)	0.75
辛基化二苯胺	4	CBS	0.75
硬脂酸	0.5	硫化条件 153℃、15 min	
FEF N550	20	拉伸强度/MPa	18
沉淀法白炭黑	10	扯断伸长率/%	500
古马隆树脂(液)	8	硬度(邵氏 A)	60

表 4.2-154　车辆防护用橡胶屏蔽板　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶	80	硫化剂	6.5
三元乙丙橡胶	5	防老剂	4.0
天然橡胶	15	硬脂酸	2.0
促进剂	2.2	软化剂	12.0
阻燃剂	66	增黏剂	4.8
炭黑	50		



表 4.2-155 聚酯线绳汽车V带 份

项目	压缩层胶	包布擦胶	缓冲层胶
3号烟片胶	40	50	40
氯丁橡胶120	60		60
橡塑母胶		50	
硫黄	2.2	2.5	2.6
促进剂	1.3	1.5	2
氧化锌	5	5	10
氧化镁	4		4
硬脂酸	2.5	2.5	2
硬脂酸锌		3	
填充剂	37.5	13.5	
补强剂	50	30	16
软化剂	6	10	7

表 4.2-156 汽车刹车胶 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 GW	70	DOS	15
氯丁橡胶 WD	30	菜籽油	8
高活性 MgO	4	ZnO	5
辛基化二苯胺	4	ETU 分散体（75%）	0.66
混合的二芳基对苯二胺	2	MBTS	1
硬脂酸	1	拉伸强度/MPa	16.5
FEF N550	65	扯断伸长率/%	380
细粒子白炭黑	8	硬度（IRHD）	70

表 4.2-157 燃料胶管外层胶 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 NPG	100	芳香操作油	15
高活性 MgO	4	DOS	10
辛基化二苯胺	2	ZnO	5
混合的二芳基对苯二胺	2	ETU 分散体（75%）	0.9
硬脂酸	1	TMTD	0.5
凡士林	2	拉伸强度/MPa	11
CPF N660	60	扯断伸长率/%	400
硬质陶土	90	硬度（邵氏 A）	67

表 4.2-158 加热胶管（福特标准 ESA-M2D-157A） 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 WHV	100	芳香操作油	40
高活性 MgO	4	TMTD	0.25
辛基化二苯胺	4	ZnO	10
混合的二芳基对苯二胺	1	ETU 分散体（75%）	1
微晶石蜡	2	硫化条件：153℃、20 min	
SRF N772	30	拉伸强度/MPa	11
MT N990	120	扯断伸长率/%	400
硬脂酸	1	硬度（邵氏 A）	67

（4）海绵制品

表 4.2-159 低密度 LCM 海绵型材 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 GW	100	CaO 分散体	8
高活性 MgO	4	ZnO	5
辛基化二苯胺	2	DFTU	1.5
微晶石蜡	4	发泡剂 AC	4
凡士林	2	硫化条件：250℃、20 min	
SRF N772	20	密度/g·cm^{-3}	0.55
MT N990	50	70℃、22 h 压缩变形（压缩 40%）/%	29
油膏	5	吸水率/%（Ford 法）	0.9
石蜡油	20		

表 4.2-160 化学发泡海绵板 份

项目	闭孔	开孔
氯丁橡胶 GW	100	100
高活性 MgO	4	4
辛基化二苯胺	2	2
石蜡	5	5
硬脂酸	0.5	1
SRF N772	60	60
低分子量聚乙烯（AC617A）		3
石蜡油	10	
$NaHCO_3$（精品）		10
芳香操作油	20	20
ZnO	5	5
发泡剂 AC	6	
二苯磺酰肼醚	2	
	1段：140℃、10 min	160℃、20 min
	2段：170℃、25 min	

表 4.2-161 潜水服用海绵 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶	100	防老剂 2246	2
硫黄	1	石蜡	2
ZnO	5	MgO	4
HSt	1	炭黑 N880	10
促进剂 TMTM	1	白炭黑	10
促进剂 DOTG	1	轻质碳酸钙	10
抗氧化剂 300	1	Struktol WB-212	2
DOP	30	发泡剂 OBSH	5
黑油膏	10	五氯硫酚	2



(5) 胶布制品

表 4.2-162 胶布配方 份

配方	1	2	3	4
氯丁橡胶 WRT	100	100	100	100
氧化镁	4	4	4	4
碳酸钙	70	70	70	
己二酸二辛酯(DOA)	15	15	15	
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5
氧化锌	5	5	5	5
促进剂 22	0.5	0.5	0.5	5
防老剂 2246	2			
三叔丁基对苯基苯酚		2		
半补强炉黑(SRF)				50
防老剂 PA				2
二芳基对苯二胺				2

(6) 输送带

表 4.2-163 防静电覆盖胶 份

项目	彩色	黑色
氯丁橡胶 GW	100	100
高活性 MgO	4	4
辛基化二苯胺	2	2
56%氯化石蜡(液)	10	10
ZnO	5	5
防老剂 MB	0.5	0.5
MBTS	0.5	0.5
PEG 烷基醚酯	8	
氯化硅氧烷	1	1
低分子量聚乙烯	2	2
沉淀法白炭黑	40	40
超导电炭黑		5
拉伸强度/MPa	19	18.6
扯断伸长率/%	995	790
硬度(邵氏 A)	58	75
极限氧指数/%	31.0	33.7
体积电阻/kΩ·cm	3.6×10^{3}	46×10^{3}
表面电阻/Ω	8.4×10^{10}	9×10^{6}

表 4.2-164 高极限氧指数阻燃覆盖胶 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 GW	100	溴化芳醚	10
高活性 MgO	4	56%氯化石蜡(液)	10
辛基化二苯胺	2	70%氯化石蜡(固)	25
混合的二芳基对苯二胺	2	ZnO	5
石蜡	1	MBTS	1
高顺式聚丁二烯	4	硫化条件:153℃、25 min	
脂肪醇掺和物	3	拉伸强度/MPa	18.5
ISAF N220	40	扯断伸长率/%	590
氢氧化铝	30	硬度(邵氏 A)	66
Sb_2O_3(90%)	10	极限氧指数/%	47

表 4.2-165 彩色尼龙运输带白粘胶 份

项目	用量	项目	用量
烟片胶	40	松焦油	4
氯丁橡胶	60	古马隆树脂	3
硫化剂	0.5	立德粉	15
促进剂	0.56	白炭黑	15
氧化锌	8	碳酸钙	8
氧化镁	2.5	凡士林	1
硬脂酸	2.5	陶土	15
防老剂	1.5		

表 4.2-166 全橡胶维纶分层阻燃输送带 份

项目	擦贴胶	覆盖胶
CR	70	70
NR	20	20
BR	10	10
氧化锌	5.0	
氧化镁	4.0	7.0
促进剂 DM	0.4	
促进剂 NA-22	0.2	0.4
硫黄	0.3	0.3
硬脂酸	2.0	2.0
阻燃剂	55.0	
软化剂	15.0	10.0
高耐磨炭黑		35.0
间、甲、白直接黏合体系	20.0	
其他	15.0	2.5

（7）鞋类

表 4.2-167　无花纹鞋　份

项目	鞋底	后跟
氯丁橡胶 WM-1	100	100
高活性 MgO	4	4
辛基化二苯胺	1	1
高苯乙烯共聚物（15/85）	20	
高顺式聚丁二烯	3	5
SRF N772	1	1
沉淀法白炭黑	25	50
处理陶土	60	
ISAF N220	50	
金红石型 TiO_2	5	5
石蜡油	5	10
ETU 分散体（75%）	0.75	0.75
ZnO	5	5
TMTM	0.5	0.5
DOTG	0.5	
硫黄	1	1
硫化条件：153℃、10 min		
拉伸强度/MPa	16	20
扯断伸长率/%	670	800
硬度（邵氏 A）	85	71

表 4.2-168　低成本半长筒胶靴　份

项目	靴底	鞋帮
氯丁橡胶 W1	50	50
天然橡胶	50	50
高活性 MgO	2	2
辛基化二苯胺	2	2
硬脂酸	1.5	1.5
聚乙烯醇	2	2
SRF N772	50	
MT N990	50	50
芳香操作油	15	15
ZnO	5	5
ETU 分散体（75%）	1	1
硫黄	1.5	1.5
TMTD	0.75	0.75
硫化条件：153℃、10 min		
拉伸强度/MPa	13	11
扯断伸长率/%	250	570
硬度（邵氏 A）	72	49

（8）胶管

表 4.2-169　矿用胶管外层胶　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 WHV	100	磷酸三苯酯	10
高活性 MgO	4	芳香操作油	10
辛基化二苯胺	2	ZnO	5
混合的二芳基对苯二胺	2	TMTM	0.6
低分子量聚乙烯	3	DOTG	0.6
沉淀法白炭黑	20	硫黄	1
FEF N550	50	拉伸强度/MPa	17
MT N990	40	扯断伸长率/%	360
42%氯化石蜡（液）	10	硬度（邵氏 A）	70
70%氯化石蜡（固）	5		

表 4.2-170　水压胶管外层胶　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 WHV	100	ZnO	5
高活性 MgO	4	ETU 分散体（75%）	0.3
辛基化二苯胺	1	TMTM	1
硬脂酸	0.5	DOTG	1.5
MT N990	170	硫黄	0.3
SRF N772	30	拉伸强度/MPa	12.8
芳香操作油	15	扯断伸长率/%	260
菜籽油	25	硬度（邵氏 A）	70

表 4.2-171　火车刹车胶管　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 WD	40	DOS	20
氯丁橡胶 WRT	40	环氧化大豆油	0.5
聚丁二烯橡胶	20	TMTM	1
高活性 MgO	4	DOTG	0.75
辛基化二苯胺	2	硫黄	0.75
混合的二芳基对苯二胺	2	拉伸强度/MPa	14
GPF N660	80	扯断伸长率/%	280
ZnO	5	硬度（邵氏 A）	63

表 4.2-172　真空胶管（LCM 硫化）　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 WHV	100	芳香操作油	35
高活性 MgO	4	CaO 分散体	8
辛基化二苯胺	2	ZnO	15
硬脂酸	0.5	ETU 分散体（75%）	1



续表 4.2-172

FEF N550	30	硫化条件：153℃、15 min	
陶土	30	拉伸强度/MPa	13
SRF N772	50	扯断伸长率/%	280
DOS	10	硬度（邵氏 A）	70

表 4.2-173 液压胶管外层胶 份

项目	普通	难燃
通用氯丁橡胶	80	70
丁腈橡胶	20	30
氧化锌	5	4
氧化镁	5	5
硬脂酸	2	2
促进剂 DM	0.5	
促进剂 TT	1.5	
促进剂 M		2
防老剂 D	2	2
机油		10
石蜡	2	25
氢氧化铝		10
癸二酸二辛酯	10	
氧化钙	8	
半补强炉黑	80	60
硫黄		1.5

（9）传动带

表 4.2-174 氯丁橡胶 V 带 份

项目	压缩层胶	伸张层胶	包布层胶	线绳浸渍胶
天然橡胶	10	30		80
氯丁橡胶	85	70	100	20
顺丁橡胶	5			
高耐磨炭黑	60	30		30
乙炔炭黑			45	
氧化锌	5	5	6	5
硫黄	0.5	0.6		2
促进剂	2.65	1.55	1.5	1.6
防老剂	2.5	2.5	2.5	2.5
松香油	2	3	6	3
硬脂酸	2	2	2	2
古马隆树脂	4	6	6	6
碳酸钙	37	10	12	15
变压器油		3	14	
氧化镁	4	3.5	4	
醋酸钠			1	

（10）型材

表 4.2-175 管式垫片（非饮用水用）

项目	1	2	3	4	5
硬度范围	45±4	55±4	65±4	75±4	85±4
氯丁橡胶 WRX	80	100	100	100	100
氯丁橡胶 WHV	20				
铅丹分散体（90%）	22	22	22	22	22
辛基化二苯胺	2	2	2	2	2
混合的二芳基对苯二胺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
低分子量聚乙烯	2	2	2	2	2
凡士林	1	1	1	1	1
SRF N772		35	60	50	80
MT N990	50			40	30
芳香操作油	30	12	15	12	12
TMTM	0.75	0.75	0.75	0.75	0.5
硫黄	0.75	0.75	0.75	0.75	0.5
拉伸强度/MPa	12	17	16	15	15
扯断伸长率/%	680	640	620	320	200
硬度（邵氏 A）	44	58	61	71	81

表 4.2-176 阻燃胶条 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 TRT	50	磷酸三苯酯	10
氯丁橡胶 TW-100	50	硼酸锌	5
高活性 MgO	4	CaO 分散体	5
辛基化二苯胺	2	ZnO	5
混合的二芳基对苯二胺	1	DETU	12.5
硬脂酸	0.5	CBS	0.5
低分子量聚乙烯（AC617A）	3	拉伸强度/MPa	13.4
FEF N550	30	扯断伸长率/%	410
片状滑石粉	60	硬度（IRHD）	66
70%氯化石蜡（液）	25		

（11）胶辊

表 4.2-177 胶辊 份

项目	印刷机	造纸机	造纸机
硬度（邵氏 A）	25	45	60
氯丁橡胶 GRT	60	70	100
氯丁橡胶 WHV	40	30	
高活性 MgO	4	2	4



续表 4.2-177

项目	印刷机	造纸机	造纸机
辛基化二苯胺	2	2	2
硬脂酸	1.5	1.5	1.5
低分子量聚乙烯	2	2	2
MT N990	20	40	50
芳香操作油	75	1.5	10
黑油膏	50	40	
ZnO	5	5	5
硫化条件	153℃、20 min	153℃、20 min	153℃、30 min
拉伸强度/MPa	6.8	10.7	14.3
扯断伸长率/%	500	500	450

表 4.2-178　防水浅色胶辊　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 WK	100	TMTU	0.75
磷酸二价铅	20	ZnO	5
非污染型防老剂	2	DOTG	0.5
微晶石蜡	2	硫化条件：153℃、20 min	
高顺式聚丁二烯	3	拉伸强度/MPa	16
金红石型 TiO_2	15	扯断伸长率/%	700
片状滑石粉	60	硬度（邵氏 A）	65
环氧树脂	3	170℃、14 天水中	
环烷油	10	体积变化率	6

表 4.2-179　耐磨胶辊　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 GRT	100	古马隆树脂（液）	5
高活性 MgO	4	芳香操作油	10
辛基化二苯胺	2	ZnO	5
硬脂酸	1.5	TETD	1
低分子量聚乙烯	2	硫化条件：160℃、30 min	
HAF N330	30	拉伸强度/MPa	17.8
MT N990	20	扯断伸长率/%	400
沉淀法白炭黑	20	硬度（邵氏 A）	85

表 4.2-180　煤矿用阻燃胶辊　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶	85	硼酸锌	35
天然橡胶	10	氯化石蜡	12～18
顺丁橡胶	5	三氧化二锑	8～10
炭黑	40	氢氧化铝	8～10
氧化锌	5	石溴二苯醚	5～10
氧化镁	4	磷酸三苯酯	5～10
硬脂酸	1	促进剂 DM	0.7
陶土	5	防老剂 4010＋RD	2.5

表 4.2-181　耐强溶液胶辊　份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶	70	防焦剂	1.0
丁腈橡胶	15	稳定剂	3.0
聚氯乙烯	15	填充剂	103.5
硫化剂	2.5	增塑剂	35
硬脂酸	2.0	着色剂	适量
促进剂	0.5		

（12）密封垫片

表 4.2-182　密封垫片　份

项目	1	2	3	4
硬度级别（邵氏 A）	50	60	70	80
氯丁橡胶 WHV	100	100	100	100
高活性 MgO	4	4	4	4
辛基化二苯胺	2	2	2	2
石蜡	1	1	1	1
凡士林	1	1	1	1
SRF N772	50	100	150	150
MT N990	100	100	100	200
芳香操作油	50	75	75	100
ZnO	5	5	5	5
ETU 分散体（75%）	0.6	0.6	0.6	0.6
硫化条件：153℃、20 min				
拉伸强度/MPa	12	12	10	7
扯断伸长率/%	300	200	150	180

表 4.2-183　建筑用密封条　份

项目	镶板密封条	唇部
氯丁橡胶 WRT 型	100	100
苯基-β-萘胺和二苯基对苯二胺混合物	2	3
氧化镁	4	4
硬脂酸	0.5	0.5
凡士林	1	1
特殊石蜡	2	2
快压出炉黑（FEF）	50	55
硬质陶土	20	20
油酸丁酯	10	5
氧化锌	5	5
促进剂 NA-22	0.5	0.4
促进剂 TT	0.5	
促进剂 TS		0.5
促进剂 DOTG		0.5
轻质操作油		3
硫黄		1.0



(13) 罐衬里

表 4.2-184 罐衬里 份

项目	通用	高质量	高耐磨
氯丁橡胶 TW	35		35
氯丁橡胶 TRT	65		65
氯丁橡胶 WRT		80	
氯丁橡胶 WB		20	
氯丁橡胶 GRT			
辛基化二苯胺	2	2	2
高活性 MgO			
硬脂酸	1	1	0.5
铅丹分散体 (90%)		22	20
低分子量聚乙烯			2
SRF N772	30	50	
ISAF N220			40
MT N990	60		
芳香操作油	16	10	15
TMTM	1	1	1
硫黄	1	0.75	1
硫化条件：153℃、20 min			
拉伸强度/MPa	12	14	20
扯断伸长率/%	350	800	450
硬度 (邵氏 A)	65	60	60

(14) 橡胶水坝

表 4.2-185 氯丁橡胶/天然橡胶并用橡胶坝袋贴胶

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 LDJ120	90	含胶率/%	59.7
天然橡胶	10	硫化条件：153℃、20 min	
ZnO	5.0	扯断强度/MPa	18
MgO	4.0	扯断伸长率/%	606
促进剂 DM	0.3	永久变形/%	10
硬脂酸	1.0	硬度 (邵氏 A)	56
石蜡	1.0	老化系数 100℃、48 h	0.916
防老剂 4010	1.5	脆性温度/℃	-38
防老剂 D	0.75	300%定伸应力/MPa	82
半补强炉黑	15	撕裂强度/$N \cdot cm^{-1}$	44
高耐磨炉黑	25	回弹率/%	36.9
古马隆树脂	5.0	磨耗/$cm^3 \cdot (1.61\ km)^{-1}$	0.56
机油	9.0	屈挠龟裂 (20 万次)	无裂纹

表 4.2-186 全氯丁橡胶水坝坝袋 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 LDJ120	100	机油 40 号	7.0
氧化铅	5.0	蜡状低分子聚乙烯	2.0
促进剂 DM	0.5	含胶率	62.9
促进剂 NA-22	0.5	硫化条件：147℃、20 min	
硬脂酸	1.0	扯断强度/MPa	17
石蜡	1.0	扯断伸长率/%	623
防老剂 4010	1.5	永久变形/%	15
防老剂 D	0.5	硬度 (邵氏 A)	64
半补强炉黑	35	老化系数 70℃、72 h	1.03
古马隆树脂	0.5	300%定伸应力/MPa	8.6

表 4.2-187 橡胶水坝坝袋底座垫片，锚固垫片胶 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 LDJ120	70	机油 40 号	2.0
天然橡胶	30	沥青	5.0
氧化铅	5.0	轻质碳酸钙	20
氧化镁	4.0	含胶率/%	52.3
促进剂 DM	0.4	硫化条件：143℃、20 min	
促进剂 CZ	1.2	扯断强度/MPa	13.2
硫黄	0.2	扯断伸长率/%	677
硬脂酸	2.0	永久变形/%	26
石蜡	2.0	硬度 (邵氏 A)	56
防老剂 4010	1.5	300%定伸应力/MPa	3.5
防老剂 D	1.0	撕裂强度/$N \cdot cm^{-1}$	304
半补强炉黑	40	回弹率/%	30

(15) 其他

表 4.2-188 高质量气体面具 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 GW	100	ZnO	5
高活性 MgO	4	TMTD	1
辛基化二苯胺	2	硫化条件：153℃、15 min	
微晶石蜡	2	拉伸强度/MPa	22
硬脂酸	2	扯断伸长率/%	800
HAF N326	15	硬度 (邵氏 A)	60
环烷烃油	5		

表 4.2-189 泵叶轮 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶 WRT	100	TMTM	1
铅丹分散体 (90%)	22	硫黄	1
辛基化二苯胺	2	硫化条件：153℃、20 min	
混合的二芳基对苯二胺	1.5	拉伸强度/MPa	16
微晶石蜡	2	扯断伸长率/%	400
SRF N772	70	硬度 (邵氏 A)	75
环烷烃油	5		



表 4.2-190 橡皮手套 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶	100	FEF 炉黑	25
耐热防老剂	4	HAF 炉黑	25
防老剂 4010NA	2	变压器油	15
ZnO	5	凡士林	2
MgO	4	促进剂 NA-22	1
HSt	1	促进剂 TT	0.5

表 4.2-191 全氯丁橡胶雨衣胶布 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶	100	防老剂 H	1
氧化镁	4	机油	13
氧化锌	5	高耐磨炭黑	10
硬脂酸	3	通用炭黑	30
石蜡	1	碳酸钙	20
促进剂 DM	0.8	陶土	12
促进剂 NA-22	0.4	凡士林	2
胶黏剂	1.5		

表 4.2-192 软集装箱 份

项目	面胶	底胶
氯丁橡胶	90	90
天然橡胶	10	10
ZnO	5	5
HSt	1	0.5
促进剂 NA-22	0.5	0.5
防老剂 D	0.5	1
防老剂 1010	1.5	
MgO	4	4
石蜡	0.5	
HAF 炉黑	20	
SRF 炉黑	10	
陶土	20	
沉淀碳酸钙	26.5	47.6
DOP	5	
凡士林	0.5	
机油	5	4
古马隆树脂		4

表 4.2-193 橡胶吸盘 份

项目	用量	项目	用量
氯丁橡胶	100	防老剂 A	1
氧化镁	4	防老剂 RD	1
氧化锌	5	碳酸钙	20
促进剂 NA-22	0.6	高耐磨炭黑	20
硬脂酸	1	邻苯二甲酸二丁酯	20

4.6 牌号

4.6.1 品种牌号的标志及含义

国内外氯丁橡胶品种牌号的标志及含义见表 4.2-194 ~ 表 4.2-198。

表 4.2-194 我国氯丁橡胶品种牌号标志及意义

第一位数字	第二位数字	第三位数字	第四位数字
表示调节方式： 1 为硫黄调节型； 2 为非硫黄调节型； 3 为混合调节型	表示结晶程度： 0 为无结晶； 1 为微结晶； 2 为低结晶； 3 为中结晶； 4 为高结晶	表示分散剂和污染程度： 1 为石油磺酸钠（污染型）； 2 为石油磺酸钠（非污染型）； 3 为二萘基甲烷磺酸钠（污染型）； 4 为萘基甲烷磺酸钠（非污染型）； 5 为中温聚合； 6 为接枝聚合	表示门尼值： 1 为门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$ 20 ~ 35； 2 为门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$ 36 ~ 60； 3 为门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$ 60 ~ 75

表 4.2-195 美国 Du Pont 公司 Neoprene 系列的牌号标志及意义

通用型	特殊型
第一位字母： G 为硫黄调节型，二硫化秋兰姆作稳定剂； T 为非硫黄调节型，含预交联成分 W 为非硫黄调节型；	第一位字母： A 为粘接型； F 为液体聚合物

表 4.2-196 日本电化公司 Denka Chlorprene 系列和东洋曹达 Skyprene 系列的牌号标志及意义

Denka Choroprene 系列	Skyprene 系列
第一位字母： E 为高加工型； M 为通用型； P 为硫黄调节型； A 为高结晶型； S 为抗结晶型	第一位字母： R 为硫黄调节型； B 为通用型； Y 为高填充型； G 为粘接型

表 4.2-197 德国 Bayer 公司 Bayprene 系列的牌号标志及含义

第一位数字	第二位数字	第三位数字
1 为微结晶； 2 为中度结晶； 3 为强结晶 6 为微结晶； 7 为中度结晶； 8 为强结晶	1 为低黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$ 约 30 ~ 60 2 为中黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$ 约 60 ~ 90 3 为高黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$ 约 90 ~ 130	表示特种性质或进一步区别同一黏度的不同品级

表 4.2-198　法国 Distugil 公司 Butachor 系列的牌号标志及含义

字母		数字	
第一位字母	第二位字母	第一位数字	第二位数字
M 为硫黄调节型； S 为硫黄秋兰姆调节型	A 为粘接型； C 为通用型； E 为交联型； F 为液体聚合物； H 为可充油型	1 为微结晶； 2 为低结晶； 3 为中结晶； 4 为强结晶	表示更精细的差别

4.6.2　国内外氯丁橡胶的主要生产商和产品

国外氯丁橡胶主要生产商和产品名见表 4.2-199。

表 4.2-199　国外氯丁橡胶主要生产商及产品名

产地	公司名	商品名	原料路线
美国	E.I Dupont Co.	NEOPRENE	石油乙炔/丁二烯法
	Petro-Tex Chemical Co.	NEOPRENE	丁二烯法
日本	电气化学公司	DENKA Chlorprene	电石乙炔
	昭和氯丁公司	NEOPRENE	丁二烯法
	东洋曹达公司	SKYPRENE	丁二烯法
英国	Dupont Co.（UK）	NEOPRENE	乙炔法
法国	Distigil.S.A.	Butachor	丁二烯法
德国	Bayer 公司	BYPRENE	丁二烯法
意大利	Anic 公司	—	丁二烯法
捷克	达斯罗国家石油化学公司	—	—

国内氯丁橡胶生产装置（主要为技术含量低的乙炔法）见表 4.2-200。

表 4.2-200　国内氯丁橡胶主要生产商

厂址	生产能力/$kt \cdot a^{-1}$	备注
重庆市长寿	23	实际能力已达 20 kt/a，今后几年将扩大到 30 kt/a
山西省大同	20	实际产量已接近 20 kt/a，将扩大到 25 kt/a
山东省青岛	7	1997 年已关闭
合计	43	

4.6.3　国内外氯丁橡胶的品种牌号

国内外氯丁橡胶的品种牌号及特性参数分别列于表 4.2-201 至表 4.2-206。

表 4.2-201　我国氯丁橡胶品种牌号的标志及特性参数

牌号	原牌号	调节剂	结晶速度	分散剂	防老剂类型	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$
CR1211	LDJ120（通用型）	硫黄	低	石油磺酸钠	污染	20～35
CR1212	LDJ120（通用型）	硫黄	低	石油磺酸钠	污染	36～60
CR1213	LDJ120（通用型）	硫黄	低	石油磺酸钠	污染	61～75
CR1221	LDJ120（通用型）	硫黄	低	石油磺酸钠	非污染	20～35
CR1222	LDJ120（通用型）	硫黄	低	石油磺酸钠	非污染	36～60
CR1223	LDJ120（通用型）	硫黄	低	石油磺酸钠	非污染	60～75
CR1231	LDJ121（Hφ 型）	硫黄	低	二萘基甲烷磺酸钠	污染	21～44
CR1232	LDJ121（Hφ 型）	硫黄	低	二萘基甲烷磺酸钠	污染	45～69
CR2321	LDJ230（54－1 型）	调节剂丁	中	石油磺酸钠	非污染	35～45



续表 4.2-201

牌号	原牌号	调节剂	结晶速度	分散剂	防老剂类型	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$
CR2322	LDJ230（54－1 型）	调节剂丁	中	石油磺酸钠	非污染	45～55
CR2323	LDJ230（54－1 型）	调节剂丁	中	石油磺酸钠	非污染	55～65
CR2341	LDJ231（54－2 型）	调节剂丁	中	二萘基甲烷磺酸钠	非污染	35～45
CR2342	LDJ231（54－2 型）	调节剂丁	中	二萘基甲烷磺酸钠	非污染	45～55
CR2343	LDJ231（54－2 型）	调节剂丁	中	二萘基甲烷磺酸钠	非污染	55～65
CR2441	LDJ240（66－1 型）	调节剂丁	高	二萘基甲烷磺酸钠	非污染	60～75
CR2442	LDJ240（66－1 型）	调节剂丁	高	二萘基甲烷磺酸钠	非污染	76～90
CR2461	LDJ241（66－2 型）	调节剂丁	高	（中温聚合）	非污染	60～75
CR2462	LDJ241（66－2 型）	调节剂丁	高	（中温聚合）	非污染	76～90
CR2481	LDJ244（接枝专用）	调节剂丁	高	（接枝专用）	非污染	60～75
CR2482	LDJ244（接枝专用）	调节剂丁	高	（接枝专用）	非污染	76～90
CR3211	LDJ320（21 型）	硫黄、调节剂丁	低	石油磺酸钠	污染	21～44
CR3212	LDJ320（21 型）	硫黄、调节剂丁	低	石油磺酸钠	污染	45～69
CR3221	LDJ320（21 型）	硫黄、调节剂丁	低	石油磺酸钠	非污染	21～44
CR3222	LDJ320（21 型）	硫黄、调节剂丁	低	石油磺酸钠	非污染	45～69
SCR2121	LBJ211（氯苯橡胶）	调节剂丁	微	石油磺酸钠	非污染	35～45
SCR2122	LBJ211（氯苯橡胶）	调节剂丁	微	石油磺酸钠	非污染	45～55
SCR2123	LBJ211（氯苯橡胶）	调节剂丁	微	石油磺酸钠	非污染	55～65

表 4.2-202　美国 Du Pont 公司 Neoprene 系列氯丁橡胶的品种牌号标志及特性参数

牌号	相对密度[1]	结晶速度	门尼黏度[2] $ML_{1+4}^{100℃}$
GNA	1.23	中	41～61
GRT	1.23	慢	44～65
GW	1.23	慢	34～52
FB	1.23	中	常温下为液体
W-M1	1.23	快	34～41
W	1.23	快	42～51
WHV-100	1.23	快	90～105
WHV	1.23	快	106～125
WRT	1.25	很慢	41～51
WD	1.25	很慢	100～120
WB	1.23	中	42～52
WK	1.25	很慢	68～79
TW	1.23	快	45～50
TW-100	1.23	快	90～105
TRT	1.25	很慢	42～52
AF	1.23	慢	50[3]
AG	1.23	快	105[3]
AH	1.12	慢	111
WHV-A	1.23	中	70[4]

① ASTM D792—66（1979），25℃/4℃。
② ASTM D1646—81。
③ $ML_{1+2.5}^{100℃}$。
④ 标称 B 型黏度（5%甲苯溶液中），mPa·s。

表 4.2-203　美国 Petro-Tex 化学公司 Neoprene 系列氯丁橡胶的品种牌号标志及特性参数

牌号	相对密度	结晶速度	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$
M1	1.23	中等	50[1]
M1.1	1.23	中等	40[1]
M2	1.23	中等	120[1]
M2.4	1.23	中等	65
M2.7	1.23	中等	100[1]
M3.2	1.23	慢	50[1]
M3.25	1.23		50
M3.27	1.23		70
S3.1	1.23	很慢	52
S5	1.23	中等	57
E1	1.23	中等	57

① $ML_{1+2.5}^{100℃}$。

表 4.2-204　日本东洋曹达公司 Skyprene 系列氯丁橡胶的品种牌号标志及特性参数

牌号	相对密度	结晶速度	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$
B-10	1.23	很慢	48
B-30	1.23	中等	48
B-31	1.23	中等	38
B-5	1.23	中等	38
G-40T	1.23	快	105[1]
G-40S	1.23	快	90[1]

续表 4.2-204

牌号	相对密度	结晶速度	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$
G-41H	1.23	快	82②
G-41K	1.23	快	98②
R-10	1.23	很慢	50
R-22	1.23	中等	50
Y-30	1.23	中等	120
Y-20E	1.23	中等	50
Y-31	1.23	中等	100

① 标称 B 型黏度（5%甲苯溶液中），mPa·s。
② $ML_{1+2.5}^{100℃}$。

表 4.2-205　德国 Bayer 公司 Bayer 系列氯丁橡胶的品种牌号标志及特性参数

牌号		相对密度	结晶速度	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$
110		1.23	慢	40～50 或 45～50
112		1.23	慢至中等	40～50 或 45～50
124		1.23	慢	70～80
130		1.23	慢	100～120
210		1.23	中等	40～50 或 45～50
211		1.23	中等	35～40
214		1.23	中等	50～60
220		1.23	中等	70～80
230		1.23	中等	95～110 或 110～125
320		1.23	快	80～95
321		1.23	快	75～90
330		1.23	快	95～105
331		1.23	快	90～105
610		1.23	慢	35～55
710		1.23	中等	33～55
新品种	213			低黏度
	243		中等	高黏度

表 4.2-206　法国 Distugil 公司 Butachor 系列氯丁橡胶的品种牌号标志及特性参数

牌号	相对密度	结晶速度	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$
MA-40A	1.23	快	77
MA-40S	1.23	快	93
MA-40T	1.23	快	110
MA-41H	1.23	快	82
MA-41K	1.23	快	97
MC-10	1.23	很慢	45
MC-20	1.23	慢	45
MC-30	1.23	中等	45

续表 4.2-206

牌号	相对密度	结晶速度	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$
MC-31	1.23	中等	38
ME-20	1.23	慢	45
MH-30	1.23	中等	120
MH-31	1.23	中等	100
MC-322	1.23	中等	45
MC-323	1.23	中等	63
DE-102	1.23	很慢	50
DE-302	1.23	中等	50
DE-305	1.23	中等	100
SC-10	1.23	很慢	48
SC-11	1.23	很慢	75
SC-22	1.23	慢	47

5　丁基橡胶（IIR）

5.1　合成与种类

丁基橡胶是一种以异丁烯为主体和少量异戊二烯首尾结合的线型共聚物。异丁烯和少量异戊二烯进行离子型聚合，聚合反应由一种副反应剂（通常是水）和催化剂（三氯化铝）离子化产生的质子引发。

5.1.1　工艺流程

丁基橡胶的生产工艺包括单体配制、聚合及回收等工序。异丁烯先经精馏除去水分和轻、重组分，得到聚合用的精制异丁烯。原料异戊二烯通过蒸馏除去其中的阻聚剂和重组分。

回收的氯甲烷、异丁烯馏分同精制后的异丁烯与异戊二烯按要求的比例配成单体溶液，经两级冷却后送入聚合釜，在釜入口附近与预冷后的引发剂溶液相遇，迅速发生共聚反应。反应热由通入聚合釜内管间的液态乙烯蒸发带走。

聚合后，含有丁基橡胶微粒的淤浆从聚合釜底上部导出管连续溢流入闪蒸釜，在搅拌下与热水接触，闪蒸出未反应的单体和溶剂，同时加入分散剂和防老剂。聚合物与水混合的物料送入真空脱气塔，脱除胶中残留的氯甲烷，然后送入橡胶后处理系统。

未反应的单体和氯甲烷气体从闪蒸釜及真空脱气塔的顶部进入冷却器，以除去部分夹带的水蒸气，然后进入回收气体压缩机。由压缩机一段出来的气体再经冷却除去气体中的剩余水分后，进入装有沸石或中性氯化铝的干燥器精制，吸附部分水及少量可能存在的含氧化合物，再返回压缩机，然后进入氯甲烷第一精馏塔。

为了改进固体吸附干燥工艺的弊病，也可结合采用乙二醇或二甘醇脱水精制的方法。从压缩机出来的回收氯甲烷与单体混合物料进入吸收塔的下部，乙二醇则从顶部加入。含有水和少量氯甲烷的乙二醇送往接收塔。再生后的乙二醇可重复使用。

第一精馏塔分离回收的氯甲烷用于配制引发剂，釜液送入第二精馏塔，由塔顶回收其余氯甲烷及部分异丁烯作为聚合配料使用。第二精馏塔的釜液送往第三精馏塔，在其中分离回收异丁烯及异戊二烯馏分，返回单体生产或精制工序。



由真空脱气塔出来的胶水混合物经中间槽进入振动筛，分离大量水，然后送往挤压脱水机和膨胀干燥机。干燥后的橡胶再经压片、称量、包装，即得成品。

5.1.2 聚合

(1) 反应过程

丁基橡胶聚合过程是典型阳离子反应，其反应过程如下。

1) 单体引发　根据阳离子反应机理，通常认为只有在引发剂存在下才能产生引发效应。助引发剂是水、氯化氢或氯代烷。引发剂与助引发剂形成以络合物形式存在的不稳定的引发剂活性种。它们可能是下列各种形式：

$$AlCl_3 + H_2O \longrightarrow H^+\ AlCl_3OH^-$$
$$AlCl_3 + HCl \longrightarrow H^+\ AlCl_4^-$$
$$AlCl_3 + RCl \longrightarrow R^+\ AlCl_4^-$$
$$Al_2Cl_6 + RCl \longrightarrow H^+\ Al_2Cl_6OH^-$$
$$Al_2Cl_6 + HCl \longrightarrow H^+\ Al_2Cl_7^-$$
$$Al_2Cl_6 + RCl \longrightarrow H^+\ R^+\ Al_2Cl_7^-$$

上述络合物分离出的质子与具有供电子性质的异丁烯分子作用，形成带有叔碳原子的正碳离子，从而实现单体链的引发。

$$(H_3C)_2C=CH_2 + H^+ \longrightarrow (H_3C)_2C^+-CH_3$$

2) 链增长　带有叔碳原子的正碳离子与单体分子作用，即发生链增长。

$$CH_3-C^+(CH_3)_2 + CH_2=C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C^+(CH_3)_2$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C^+(CH_3)_2 + mCH_2=C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-[CH_2-C(CH_3)_2]_m-CH_2-C^+(CH_3)_2$$

丁基橡胶系异丁烯与少量异戊二烯共聚，因而其链增长为：

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C^+(CH_3)_2 + mCH_2=C(CH_3)_2 + CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$$

$$\longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-[CH_2-C(CH_3)_2]-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-C^+(CH_3)_2$$

3) 链的终止和转移　增长链与放出质子的络合物反应　致使链末端生成不饱合双键而终止。

$$CH_3-C(CH_3)_2-[CH_2-C(CH_3)_2]_m-CH-C^+(CH_3)_2 + Cl_3Al-OH$$

$$\longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-[CH_2-C(CH_3)_2]_m-CH_2-C(CH_3)=CH_2 + Cl_3Al-H_2O$$

此外，增长链也可向单体分子转移，这使活性聚合物失活，又同时产生新的活化单体分子。有实验证明，链终止时生成的 $AlCl_3$，即使有助引发剂存在，也难再引发新的动力学链。

异丁烯（M_1）与异戊二烯（M_2）共聚遵循一般的共聚组成方程式：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

式中，$[M_1]$、$[M_2]$ 分别为两种单体的浓度；r_1、r_2 分别为两种单体的竞聚率。在 −100℃下以三氯化铝引发共聚时，测得异丁烯与异戊二烯的 r_1 与 r_2 分别为 2.5 ± 0.5 和 0.4 ± 0.1；如辅助单体改用丁二烯，则相应的 r_1、r_2 分别为 115 ± 15 和 ~0.01。

(2) 特点

丁基橡胶聚合行为和工艺过程有以下特点。

1) 由于异丁烯分子中两个甲基的供电性，使$=CH_2$ 处的质子亲和力较大，故在某些较强质子酸引发剂作用下，有较快的聚合反应速度，可在不到 1 s 的时间内发生爆聚。此外，由于链终止需要的能量远大于链增长需要的能量，所以升高温度有利于终止反应。聚合过程的表面活化能很低，如以 $AlCl_3$ 或 BF_3 为引发剂时为 27.2 kJ/mol，以 $Et_2AlCl/t\text{-}BuCl$ 为引发剂时为 6.3 kJ/mol。



2）丁基橡胶聚合主要采用与一般聚合不同的淤浆法。聚合时使用极强的氯代烃为溶剂，单体在一定范围内能较好地与之混溶，但聚合后呈细小颗粒的聚合物不溶于溶剂，会迅速从单体溶剂中析出，于是整个聚合系统呈淤浆态。丁基橡胶聚合采用淤浆法，一是为了大大减少导出聚合热时的阻力；二是适应快速聚合的特点，使反应迅速达到所需的平衡和终止，确保聚合物具有较合适的相对分子质量和相对分子质量分布；三是淤浆液的黏度低，便于聚合釜内物料的强制循环和聚合物从釜内导出。为了实现淤浆聚合，需相应采用特殊的列管式内循环聚合釜。

3）在异丁烯与异戊二烯共聚过程中，聚合系统中的引发剂浓度大致与聚合速度成正比，但不影响聚合物的相对分子质量。相对分子质量除强烈依赖聚合温度外，在一定范围内与单体浓度有关。

因此每一聚合物链的平均单元数 X_n 表示聚合物的相对分子质量。X_n 可定义为链增长速率与链终止及链转移速度之和的比值。即：

$$\bar{x}_n = \frac{R_p}{R_t + R_{tr}} = \frac{k_p\,[HM_x^+]\,[M]}{k_t\,[HM_x^+]\,+k_{tr}\,[HM_x^+]\,[M]}$$

式中，R_p、R_t、R_{tr} 分别为链增长、链终止、链转移速度；k_p、k_t、k_{tr} 分别为链增长、链终止、链转移速率常数；$[HM_x^+]$ 为活性链浓度。

由上式可见，当链转移速度相对链终止速度占明显优势时，聚合物相对分子质量受浓度的影响较小；反之，单体浓度会显著影响聚合物相对分子质量。

5.2 结构与性能

5.2.1 分子链的结构

丁基橡胶分子链平均每个主链原子上有一个体积比主链基团还大的侧甲基。橡胶态的甲基摩尔体积为 22.8 cm^3，主链 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ 和 $-CH_2-$ 基团摩尔体积分别为4.75 cm^3 和 16.45 cm^3，因此丁基橡胶的主链周围有密集的侧甲基。

丁基橡胶与三元乙丙橡胶的双键位置不同，丁基橡胶的双键在主链上，而 EPDM 的双链在侧基上，这对稳定性的影响是不同的，当双键在主链上时影响较大。

（1）异戊二烯的数量及分布

纯的聚异丁烯是完全饱和的，难于交联，所以引入少量异戊二烯使之成为硫化点。一般的丁基橡胶中的异戊二烯数量0.6%～3.3%（摩尔分数），典型含量主要为 2.0%～2.5%（摩尔分数）。在这一含量下，即使在丁基橡胶大分子链中每97.5～98 mol 的异丁烯才有 2～2.5 个异戊二烯。大约主链上平均 100 个碳原子才有一个双键，而天然橡胶主链上每 4 个碳原子便有一个双键，所以丁基橡胶不饱和度很低。橡胶工业上常称之为饱和橡胶，异戊二烯在丁基橡胶分子链中一般单个存在，无规分布，主要以反-1，4-聚合为主，有少量的 1，2-聚合或 3，4-聚合。

（2）聚集态结构

丁基橡胶为可结晶的自补强橡胶，结晶参数如下：

结晶类型斜方晶系

晶胞尺寸 $a = 0.694$ nm，$b = 1.196$ nm，$c = 1.863$ nm

c 是等同周期，在一个等同周期中有 8 个异丁烯单元，其主链呈螺旋结构，转 5 周，晶胞中有两条分子链。熔点 T_m 为 45℃。无定形部分的 T_g 为 -65℃。丁基橡胶的结晶对低温不敏感，低温下不易结晶，高拉伸下才结晶，伸长率低于 150%也未见结晶；若低于 -40℃，再加上拉伸，结晶较快，未补强橡胶抗拉强度可达 14～21 MPa。但为了进一步提高耐磨、抗撕裂等力学性能，往往还需补强。

5.2.2 物理性质

1）气密性　各种橡胶的气体溶解度和透过性的差别很大。在室温下，丁基橡胶的气密性为丁苯橡胶的 1/10 左右，为顺丁橡胶的 1/80 左右，这种差别随温度上升而减小，但即使在高温时，它们仍然保持很大的差别。

气体在橡胶中的溶解度及不同橡胶对气体的透过性分别见表 4.2-207

表 4.2-207　气体在橡胶中的溶解度及不同橡胶对气体的透过性

胶种	温度/℃	氦气		氢气		氮气		氧气		二氧化碳		水蒸气气透系数（39℃）
		溶解度	气透系数	溶解度	气透系数	溶解度	气透系数	溶解度	气透系数	溶解度	气透系数	
天然橡胶	25	0.011	23.7	0.037	37.4	0.055	6.1	0.112	17.7	0.9	99.6	100
	50	0.014	52.3	0.041	90.8	0.057	19.4	0.1	47.0	0.63	221.0	
丁苯橡胶	25	—	17.	0.031	30.5	0.048	4.8	0.094	13.0	0.92	94.0	118
	50	—	42.0	0.037	74.0	0.052	14.5	0.10	34.5	0.67	195.0	
丁腈橡胶（18%）	25	—	—	—	—	0.038	0.9	—	—	1.13	48	—
	50	—	—	—	—	0.045	0.70	—	—	0.85	120.0	
丁腈橡胶（27%）	25	0.008	9.3	0.027	12.1	0.032	0.8	0.068	2.9	1.24	23.5	78
	50	0.010	23.4	0.030	33.7	0.037	3.6	0.073	10.5	0.88	67.9	
丁腈橡胶（39%）	25	0.007	5.2	0.022	5.4	0.028	0.2	0.054	0.7	1.49	5.7	—
	50	0.009	14.2	0.026	17.0	0.032	1.1	0.062	3.5	1.01	22.4	
氯丁橡胶	25	—	—	0.026	10.3	0.036	0.9	0.075	3.0	0.83	19.5	80
	50	—	—	0.030	28.5	0.038	3.6	0.078	10.1	0.62	56.5	
丁基橡胶	25	0.011	6.4	0.036	5.5	0.055	0.2	0.122	1.0	0.68	3.9	7
	50	0.014	17.5	0.039	17.2	0.057	1.2	0.105	4.0	0.52	14.3	



续表 4.2-207

胶种	温度/℃	氦气		氢气		氮气		氧气		二氧化碳		水蒸气气透系数（39℃）
		溶解度	气透系数	溶解度	气透系数	溶解度	气透系数	溶解度	气透系数	溶解度	气透系数	
三元乙丙橡胶	25	—	—	—	—	0.08	6.4	0.13	19.0	0.71	82.0	—
氟橡胶	30	—	—	—	—	0.084	0.3	—	—	1.77	14.5	—
	60	—	—	—	—	0.089	2.9	—	—	1.77	116.0	
聚氨酯橡胶	25	—	—	—	—	0.026	0.4	—	—	150	13.5	500
	50	—	—	—	—	0.027	1.8	—	—	1.10	48.4	
硅橡胶	20	—	—	—	—	—	200	—	400	43	1 600	—
	50	—	—	—	570	—	280	—	500	—	1 550	

由于丁基橡胶透气性低，在热炼、压延、压出等加工过程中被卷进胶料中的气泡，其溶解和扩张要比在其他橡胶中困难得多，于是常常引起制品中产生气泡或气孔，这就要求丁基胶料在硫化前尽量保持密实无气体状态。

2）吸水性　吸水性由胶料中的可溶性杂质所引起，丁基橡胶吸水的机理虽与其他烃类弹性体相同，但丁基橡胶纯度高且透水性特别低，吸水过程的速度要比一般橡胶低10～15 倍，加之不易透水，这就使丁基橡胶广泛应用于绝缘材料。为了获得吸水低的效果，其硫化胶中最好配有无电介质的配合剂。

3）高真空性能　丁基橡胶优越的气密性使得它能耐高真空，从而赋予它又一宝贵的使用性能，可用于耐高真空制品方面。

橡胶在真空、紫外线辐射和温度中质量和物理性能的变化见表 4.2-208。真空密封橡胶制品不同温度和真空下的质量变化见表 4.2-209。

一般认为，所有橡胶的蒸发压力都在 10^{-4} ～ 10^{-9} mmHg[①]之间，在这个压力范围内，合成橡胶就会升华或蒸发。但是配合得适当的氟橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶都可以在高温下满足 10^{-9} mmHg 真空条件下的密封要求。而在一般真空度 10^{-3} ～ 10^{-6} mmHg 的条件下无需设计特殊配方。

表 4.2-208　真空、紫外线辐射对橡胶性能的影响

胶种	暴露类型	温度/℃	暴露时间/h	重量变化/%	抗张强度/MPa			伸长率/%		
					暴露前	暴露后	变化%	暴露前	暴露后	变化/%
丁基橡胶	真空	32.2	24	0.10	14.21	18.31	13.0	880	820	-6.8
			96	0.22	14.21	16.94	4.5	880	845	-4.0
			312	0.09	14.21	17.09	5.4	880	850	-8.5
	真空和紫外线	68.3	24	-1.59	14.21	18.0	11.1	880	798	-10.2
			96	-4.04	14.21	18.38	13.4	880	755	-14.2
			312	-4.04	14.21	18.97	17.1	880	650	-26.1
氯丁橡胶	真空	32.2	24	0.04	16.02	16.65	3.9	515	525	1.9
			96	0.14	16.02	16.14	0.8	515	535	3.3
			312	-0.93	16.02	16.00	-0.1	515	518	0.6
	真空和紫外线	68.3	24	-3.27	16.02	18.61	16.2	515	428	-16.9
			96	-5.93	16.02	17.98	12.2	515	320	-41.3
			312	-5.95	16.02	19.91	25.0	515	335	-35.0

表 4.2-209　真空制制品在不同温度和真空下失重变化

胶种	配方编号	暴露时间/天	温度/℃	质量损失/%	真空度/mmHg
丁基橡胶	B318-7	8	25	3.3	6×10^{-8}
	B318-7	8	48.9	5.1	2×10^{-8}
	B318-7	8	73.9	6.8	3×10^{-8}

续表 4.2-209

胶种	配方编号	暴露时间/天	温度/℃	质量损失/%	真空度/mmHg
氟橡胶	77-545	8	25	0	1.2×10^{-8}
	77-545	8	48.9	0.7	4×10^{-8}
	77-545	8	43.9	1.3	5×10^{-8}
	77-545	84	25	2.1	0.018×10^{-8}
乙丙橡胶	F515-8	24	23.9	0.4	4×10^{-8}

① 1mmHg = 133.322 Pa，下同。



5.2.3 化学性能

（1）耐热和耐热老化性能

由于丁基橡胶不饱和度低，加上聚异丁烯键的惰性，使其耐热和耐老化性在烃类弹性体中也显得突出，丁基橡胶制造的硫化胶囊和水胎的使用性能证明它具有特殊的稳定性。

丁基橡胶的氧化裂解与一般橡胶有本质的区别。一般橡胶在氧化裂解时大都逐渐变硬、发脆，至最后损坏，而丁基橡胶则逐渐变软，最后失去原有的弹性。无论是交联的热破坏，或是聚合物键的热破坏，丁基橡胶制品都由于过分软化而最后损坏。几种橡胶受热时的变化情况见表 4.2-210。

（2）耐臭氧性能

丁基橡胶的耐臭氧性主要受橡胶不饱和度和硫化程度两种因素支配。选用不饱和度低的丁基橡胶和最高的硫化程度，就能得到最好的耐臭氧性能的胶料。

表 4.2-210　几种橡胶受热时的变化情况

胶种＼温度	180℃	200℃	220℃	240℃	260℃
天然橡胶	表面软化	表面熔融	表面变硬，内部软化	表面变硬，内部熔融	发烟分解
丁苯橡胶	无变化	无变化	无变化	无变化	表面裂纹
丁基橡胶	无变化	无变化	稍有软化	将要软化	发烟、部分熔融

主链上带有不饱和度高的烃类橡胶，受到大气中臭氧的侵蚀时产生龟裂。丁基橡胶对臭氧的侵蚀有极好的抗耐性，它只有在较大张力条件下才能生成给定的裂口密度，其裂口密度主要随较高的应力方向变化，个别的裂口生长速度和裂口深度要比不饱和度高的烃类橡胶约低九倍以上。几种不同橡胶的耐臭氧性能见表。在给定的实验条件下，对于几种橡胶耐热臭氧龟裂的试验结果及裂口密度分别参见表 4.2-211。

表 4.2-211　各种橡胶的耐臭氧性能比较

橡胶种类	常温和张力作用下，在 150×10^{-6} 臭氧中
丁苯橡胶	立即破坏
丁基橡胶	7 天
丁腈橡胶	1 h
聚硫橡胶	8 h
氯丁橡胶	24 h
丙烯酸酯橡胶	1 h
氯磺化聚乙烯橡胶	超过两周
聚氨酯橡胶	8 h
硅橡胶	数月
氟橡胶	超过两周

丁基橡胶的耐臭氧性能主要是受橡胶的不饱和度和硫化程度两种因素支配。对于硫化体系，除在给定的时间内硫化时对硫化程度有所影响外，对于耐臭氧性只是一个次要的因素。耐龟裂性能随着硫化时间增加，和随着聚合物的不饱和度的增加而降低。各种橡胶臭氧老化产生龟裂的时间如表 4.2-212 所示。

表 4.2-212　各种橡胶臭氧老化产生龟裂的时间

胶种	产生龟裂的时间/h	试验条件
天然橡胶	1.5 以下	臭氧浓度：0.017%；温度：22.2℃；试样在伸长 25% 的情况下试验
丁苯橡胶	1.3	
丁腈橡胶	4	
氯丁橡胶	21	
丁基橡胶	35	

采用硫黄体系的丁基橡胶在 25×10^{-6} 臭氧中暴露 1 000 h 时，硫化程度对裂口的影响见表 4.2-213。

表 4.2-213　丁基硫化橡胶臭氧中裂口情况

丁基橡胶牌号		100			200			400			600		
硫化时间（145℃）/min		20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80
在下列伸长率下，生成第一个裂口的时间/h	0～10	—	—	—	432	—	—	312	—	—	240	—	—
	10～20	168	432	360	168	360	552	216	216	264	96	216	264
	20～30	168	312	216	168	216	264	48	192	264	48	168	192
	30～40	168	216	216	168	216	264	48	192	264	48	168	192
30%～40% 伸长率下，1 000 h 后大裂口深度/mm		0.5	0.25	0.25	0.76	0.25	0.25	1.0	0.25	0.25	1.3	0.76	1.0

（3）耐候性能

炭黑补强的丁基橡胶长时间暴露于阳光和空气中性能变化很小，但白色和着色的丁基硫化橡胶的表面在这种条件下会恶化。表面破坏的本质取决于软化效应，有时能达到极高的程度，甚至表面发脆、龟裂。

经长期室外暴露试验，发现影响浅色丁基橡胶耐候性的主要因素如下。

1）阳光和氧的综合作用　这种作用可引起橡胶表面裂解。裂解生成物一部分由于蒸发和被橡胶吸收而离开表面，在表面留下一层半液态橡胶与高浓度填充剂的混合物。由于填充剂浓度增高，使得表面变干，无弹性，只要轻微拉伸就会破裂。如果有较多的橡胶残留在表面，就会出现“泥涂平面”性的龟裂。

2）各种填充剂在裂解聚合物中产生脆性所需的浓度很不相同　可将填充剂混炼到半液态聚异丁烯中直至变脆，用这种方法进行比较鉴定。

3）聚合物表面裂解的速度、深度和程度受光的透入度控制，而光的透入度则受填充剂的反射和吸收特性影响　透明的填充剂（例如白炭黑）只有很小的防护作用；而高反射性的白色填充剂（如二氧化钛和氧化锌）则有高度的防护作用。

（4）电性能

丁基橡胶电绝缘和耐电晕性比天然橡胶和一般合成橡胶都要好，仅次于硅橡胶。主要原因是丁基橡胶纯度高和透水性特别低，以及吸水性比其他烃类橡胶低得多。其体积电阻达 10^{6} Ω·cm/cm² 以上，比一般橡胶要高 10～100 倍。丁基橡胶在 25℃下的相对介电常数和耗散因素见表 4.2-214。

(5) 阻尼减震性能

丁基橡胶由于聚异丁烯链段上有对称甲基，且异丁烯结构单元在大分子中所占比例大于 97%，因而大分子链取代基数目很多，链段的弛豫阻力增大，内耗较大，这是丁基橡胶具有阻尼减震性能的结构特征。丁基橡胶玻璃化转变温度（T_g）为 -70℃，其内耗峰从 -70℃可一直持续到 20℃，是一种有效功能区相当宽的阻尼材料。损耗因子（$\tan\delta$）随温度的变化而变化，$\tan\delta$ 在 -30℃左右有一极大值，在 -55℃附近有一尖峰。低温的尖峰对应于丁基橡胶的 T_g，而在 -30℃的峰为丁基橡胶的特征峰，这一现象被称为缓慢弛豫过程（后被称为“液态弛豫”，即“液-液”转变温度）。因此，丁基橡胶的阻尼性能不同于一般弹性体，它有着特殊的“液-液”转变温度及“液-液”转变，所以内耗峰既高且宽。

表 4.2-214 丁基橡胶于 25℃下的相对介电常数和耗散因素

频率/Hz	生胶		硫化胶	
	相对介电常数	耗散因素	相对介电常数	耗散因素
10^2	2.39	0.003 4	2.43	0.005 0
10^4	2.37	0.002 4	2.41	0.005 8
10^6	2.35	0.001 0	2.40	0.002 2
10^{10}	2.35	0.000 8	2.38	0.000 99

丁基橡胶不仅在 -30～+50℃范围内具有非常好的减震性能，且在玻璃化温度（-73℃）时仍有可挠性，因此是很好的减震材料。

(6) 耐油、溶剂和耐化学药品性

丁基橡胶似非极性橡胶，具有极低的不饱和度，与高不饱和的增塑剂共溶，所以耐极性溶剂，在酒精、醋酸等极性溶剂中的溶胀很小，对动、植物油、脂肪酸、酯类、合成润滑剂具有很高的抗溶胀性能。但完全不耐非极性溶剂，如对从煤和石油提炼出的烃类油和溶剂，特别是蜡类溶剂的抗耐性很差。

各种橡胶耐油、耐溶剂性能的比较见表 4.2-215。丁基硫化橡胶 25℃下于各种溶剂中的体积膨胀率见表 4.2-216。几种胶料在动、植物油中的体积膨胀率见表 4.2-217。

(7) 耐紫外线性能

弹性体直接暴露在阳光紫外线照射下时，橡胶表面恶化出现龟裂和变色等，但当橡胶厚度适当时，由于这种非传导性的材料中紫外线照射的穿透范围很浅，紫外线对橡胶的基本力学性能没有显著的影响。然而龟裂可使透气性增加，变色可导致较高的平衡温度。丁基橡胶的耐紫外线辐射的性能在一般橡胶中较好，仅次于硅橡胶。通用橡胶抗紫外线稳定性按下列次序递减：硅橡胶 > 丁基橡胶 > 氯丁橡胶 > 聚硫橡胶 > 天然橡胶。

表 4.2-215 各种橡胶的耐油、耐溶剂性能比较

溶剂名称	试验温度/℃	经过 7 天浸泡后的体积膨胀率/%									
		丁腈橡胶			氯丁橡胶	天然橡胶	丁苯橡胶	丁基橡胶	乙烯基硅橡胶	磺化聚乙烯橡胶
		丙烯腈 28%	丙烯腈 33%	丙烯腈 38%						
苯胺	50	360	380	420	125	15	30	10	6	70
ASTM1 号油	50	-1	-1.5	-2	5	60	12	20	4	4
ASTM1 号油	100	-4	-6	-6	15	320	40	170	4	20
ASTM2 号油	50	0.5	-0.5	-1.5	20	100	30	50	7	12
12ASTM2 号油	100	7	7	-3	55	裂解	120	250	10	75
ASTM3 号油	50	10	3	-0.5	65	200	130	120	25	65
ASTM3 号油	100	20	12	5	100	裂解	190	370	26	200
乙醇	50	—	20	—	6	3	0.5	2	12	5
橄榄油	50	-2	-2	-2	27	100	50	10	3	40
汽油	50	15	10	6	55	250	140	240	230	85
二甲苯	50	150	100	80	300	350	320	240	230	480
Clophen T64	100	250	175	110	400	裂解	370	260	15	480
乙醇、甘油	50	0.5	0.5	0.5	2	0.5	0.5	0.2	1	0.5
醋酸乙酯	50	170	150	135	105	90	90	20	135	100
壳牌油 100	50	-3	-3	-3	120	110	35	7	8	12
壳牌油 190	100	0.5	1	1.5	28	270	80	250	10	46
四氯化碳	50	110	75	55	330	420	400	275	250	350
环乙烷	50	360	370	385	430	350	280	55	50	520
柴油	50	20	12	5	70	250	150	250	120	120
柴油	100	22	13	6	90	裂解	220	400	140	160
二乙基醚	20	50	30	20	95	170	135	90	240	85
联苯	100	160	260	360	210	裂解	375	60	20	320



续表 4.2-215

溶剂名称	试验温度/℃	经过7天浸泡后的体积膨胀率/%								
		丁腈橡胶			氯丁橡胶	天然橡胶	丁苯橡胶	丁基橡胶	乙烯基硅橡胶	磺化聚乙烯橡胶
		丙烯腈28%	丙烯腈33%	丙烯腈38%						
三氯乙烯	50	290	230	230	380	420	400	300	250	600
600酚	50	450	470	510	85	35	60	3	8	80
苯	50	250	200	160	300	350	350	150	200	430
甲醛	50	10	10	10	25	6	7	0.5	1	1.2
丁酮	50	250	250	250	150	85	85	15	110	150
猪油	50	0.5	1	1.5	30	110	50	10	3	45
乙二醇	50	—	0.5	—	2	0.5	—	—	0.5	0.5
环乙醇	50	—	40	—	35	55	35	7	10	20
环乙酮	50	—	370	—	33	350	240	55	45	52
拜尔硅油 M100	50	—	—2	—	—	—2	—4	—	40	—
蒸馏水	100	—	11	—	10	10	4	5	3	4
海水	50	—	3	—	4	2	1.5	0.5	0.5	0.5

表 4.2-216 丁基硫化橡胶在25℃下在溶剂中的膨胀率

溶剂名称	体积膨胀率/%	溶剂名称	体积膨胀率/%	溶剂名称	体积膨胀率/%
N-已烷	367	醋酸乙酯	21	甲乙酮	17
N-庚烷	313	四氯化碳	470	甲酸乙酯	14
N-辛烷	324	N-癸烷	326	N-醋酸乙酯	58
异辛烷	277	苯	188	甲乙酮/丙酮 50/50	8
环已烷	540	甲苯	291	苯/醋酸丁酯 50/50	84
环已酮	45	丙酮	7		

表 4.2-217 几种胶料在动、植物油中的体积膨胀率

油料名称	体积膨胀率/%		
	天然橡胶	丁腈橡胶	丁基橡胶
亚麻仁油	124	172	10
菜子油	106	0.4	6
豆油	199	0	4
猪油	111	0.7	10
橄榄油	121	2.9	12
油酸	196	35	10
棉子油	84	0.9	10

天然橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶的紫外线破坏是交联型为主的，表现在橡胶变硬、逐渐发脆、易龟裂、伸长率降低。而丁基橡胶、聚硫橡胶、氟橡胶的紫外线辐射破坏是链断裂过程，橡胶分子因裂解而软化。几种橡胶于21℃、大气压下暴露于紫外线1 000 h的物理性能变化情况见表4.2-218。

表 4.2-218 几种橡胶于21℃、大气压下暴露于紫外线1 000 h的物理性能变化

胶种	原始		暴露后			
	抗张强度/MPa	伸长率/%	抗张强度		伸长率	
			数值/MPa	保留率/%	数值/%	保留率/%
丁腈橡胶	13.58	240	12.81	94	170	74
丁基橡胶	14.98	525	16.93	113	560	109
氯丁橡胶	13.37	600	11.49	85	550	97
丁苯橡胶	18.45	610	14.67	80	360	56

5.2.4 缺点

1）黏着性能　丁基橡胶本身有一定的黏着性，在加工过程中，如混炼、压延、热炼时发生粘辊现象，而造成加工困难，这是丁基橡胶本身的内聚力引起的。但混炼胶的成形黏着性很差，与其他胶种之间的互黏性更差。然而，混炼胶料在半成品存放过程中，因隔离处理不当，经一定时间后却又互相密实黏着而影响下工序的操作。

影响丁基橡胶黏着的因素有外界因素、聚合物本身的特性和配合剂三方面。丁基橡胶黏着强度与相对温度的关系见表4.2-219。

表 4.2-219 丁基橡胶黏着强度与相对温度的关系

相对湿度/%	黏着强度/4.448 N	试验条件
26	57.5	配方：丁基橡胶100，半补强炭黑50；接触压力133.44 N；温度24℃
63	55.1	
91	55.0	



2）抗辐射性能　抗辐射性能是指橡胶抗耐如 γ 射线、β 射线、各种带电离子线和中子射线等放射线的贯穿性破坏的性能。高分子聚合材料在受到射线辐射后，会发生断链或交联，从而使其分子量和结构发生变化，最后导致物理性能和化学性能发生变化。一般，化学反应是交联与断链同时发生，当反应以交联为主时则橡胶变硬发脆，而当反应以断链为主时则橡胶变软。通常二烯类橡胶如异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、聚氯丁二烯橡胶发生交联反应，而丁基橡胶、聚四氟乙烯类橡胶产生裂解反应。

在各种橡胶中，丁基橡胶的抗耐辐射的性能最差，大多数橡胶在超过 5×10^{7} rad① 的辐射剂量后即不能正常使用，丁基橡胶在 6×10^{7} rad 的辐射剂量下会变成柏油状流体。

各种橡胶抗辐射能力由强至弱的顺序为：聚氨酯橡胶 > 天然橡胶 > 丁苯橡胶 > 丁吡橡胶 > 聚丁二烯橡胶 > 丁腈橡胶 > 氯丁橡胶 > 氯磺化聚乙烯橡胶 > 聚丙烯酸酯橡胶 > 硅橡胶 > 氟橡胶 > 聚硫橡胶 > 丁基橡胶。

辐射对不同橡胶密封材料性能的影响见表 4.2-220。几种橡胶密封材料适应的使用温度及辐射剂量见表 4.2-221。

表 4.2-220　穿透性辐射对不同橡胶密封材料性能的影响

胶种	对抗张强度的影响		对伸长率的影响		对压缩变形的影响		对硬度的影响		
	辐射剂量/rad	抗张强度变/%	辐射剂量/rad	伸长率变化/%	辐射剂量/rad	压缩变形变化/%	辐射剂量/rad	硬度（邵氏 A）	等级划分
天然橡胶	2.4×10^{8}	无	7.5×10^{6}	无	2.0×10^{6}	无	9.2×10^{6}	SH-60	1
	1.4×10^{7}	−25	5.0×10^{7}	−25	5.5×10^{7}	−25	2.4×10^{7}	SH-65	1
	3.3×10^{8}	−50	1.3×10^{8}	−50	1.1×10^{8}	−50	4.9×10^{7}	SH-70	1
丁基橡胶	7.0×10^{6}	无	7.0×10^{6}	无	2.0×10^{6}	无	2.3×10^{7}	SH-66	6
	2.3×10^{7}	−25	5.6×10^{7}	25	4.0×10^{6}	25	3.5×10^{7}	SH-61	6
	4.2×10^{7}	−50			6.5×10^{6}	50	4.3×10^{7}	SH-56	6
氟橡胶（维通 A）	5.0×10^{7}	无							5
	6.0×10^{7}	25	5.0×10^{6}	−25			5.0×10^{6}	SH-84	5
	1.0×10^{8}	50	1.0×10^{7}	−50			1.0×10^{6}	SH-100	5
氯丁橡胶（W 型）	1.1×10^{7}	无	4.5×10^{6}	无	2.0×10^{6}	无	4.5×10^{7}	SH-78	3
	7.3×10^{7}	−25	2.0×10^{7}	−25	$5.5\times10^{9}6$	−25	1.0×10^{8}	SH-83	3
	1.8×10^{8}	−50	4.5×10^{7}	−50	1.4×10^{7}	50	1.0×10^{8}	SH-88	3

表 4.2-221　几种橡胶密封材料适应的使用温度与辐射剂量

胶种	最高使用温度/℃		在空气中最大核辐射量/rad		使用情况
	连续工作	短时容许	连续工作	短时容许	
氯丁橡胶	135	176.8	5×10^{7}	5×10^{8}	良好
氟橡胶（维通 A）MIL-R-25897	232.2（具有辐射时为）121.1～148.4	315.6	5×10^{6}	5×10^{7}	不好
硅橡胶 MIL-R-584（肖氏硬度 HB-60）	260	371.1	5×10^{6}	5×10^{7}	不好
丁基橡胶	98.8	148.9	10^{6}	10^{7}	最不好，6×10^{7} rad 的辐射剂量下会变成柏油状流体

橡胶弹性体在受到辐射时，其伸长率随辐射剂量的增加而下降，见表 4.2-222。

表 4.2-222　不同橡胶伸长率降低 59% 时的辐射能量吸收

胶种（在充满空气的容器中被辐射）	伸长率原始值/%	伸长率下降 50% 时的辐射剂量/10^{9} rad	动态弹性模量的原始值/10^{7} Pa
天然橡胶	420	0.5	2.3
氯丁橡胶	450	0.06	
丁腈橡胶 Hycar OR	250	0.10	
丁基橡胶	525	0.10	
丁苯橡胶 GR-S	270	0.10	1.8
丁腈橡胶 Hycar pa	230	0.10	
聚硫橡胶 Thiokol ST	162	0.10	
硅橡胶 T-170	520	0.06	

① rad = 10 mGy = 0.01 Gy，下文同。

5.3 用途

丁基橡胶主要用于轮胎业，特别适用于做内胎、胶囊、气密层、胎侧以及胶管、放水建材、防腐蚀制品、电气制品、耐热运输带等。

1）轮胎　丁基橡胶内胎的气密性和耐热、耐老化性都比天然橡胶好得多，行驶中内部空气压力的下降要比天然橡胶小 8 倍。丁基橡胶内胎的使用年限，载重汽车约 7 年，乘用汽车可达 8 年左右。内胎中空气压力保持状况见表 4.2-223。

表 4.2-223　内胎中空气压力保持状况　MPa

项目	开始	一周后	二周后	三周后
丁基橡胶	0.196	0.189	0.189	0.182
天然橡胶	0.196	0.168	0.140	0.081

2）水胎　丁基橡胶因具有良好的耐热性，因而可作用硫化水胎（配方举例见表 4.2-224）。

表 4.2-224　丁基橡胶硫化水胎配方举例　份

丁基 400	100	92.5	丁基 400	100	95	—
氯丁胶 W	—	7.5	氯丁胶	—	5	5
半补强炉黑	25	25	丁基 301	—	—	95
块压出炉黑	25	25	快压出炉黑	30	30	—
石蜡	5	—	易混槽黑	30	30	—
防老剂 RD	2.5	1.5	高耐磨炉黑	—	—	50
氧化锌	25	25	氧化锌	—	—	5
硬脂酸	2	2	酚醛树脂	10	10	12
促进剂 DM	—	5	氯化亚锡	4	2	—
促进剂二苄基酸	—	0.5	丁苯橡胶	—	5	—
硫黄	1.5	1.5				
硫化剂 GM	—	2				
硫化剂 DGM	6	—				
二氧化铅	10	—				

3）电线、电缆　丁基橡胶的电绝缘性能、低吸水性、耐老化和耐臭氧性，极适于作各种电绝缘材料，广泛用在高、中、低压绝缘电缆上，电压可耐到 3 万伏。

4）工业制品　耐热、耐水、耐老化垫片：由于丁基橡胶具有良好的耐热、耐水和耐老化性能，因而它是制造各种密封垫片的良好材料，特别是低硬度的密封材料。对于此种用途，以选择中不饱和度或高不饱和度的丁基橡胶为宜，以便于较短的硫化时间内达到较高的硫化程度，提高弹性和低温屈挠性。丁基橡胶作为密封垫片的配方举例见表 4.2-225。

缓冲材料：丁基橡胶能吸收大量的动能，是减震缓冲材料，又因具有极好的耐天候和耐水性能。其配方举例见表 4.2-226。

表 4.2-225　丁基橡胶由于不同硬度的密封垫片的配方举例　份

原材料名称	30	40	50	60	70
丁基胶 400	—	—	100	100	100
丁基胶 402	100	100	—	—	—
中热裂炭黑	—	—	40	50	100
快压出炉黑	—	—	10	35	50
白炭黑	—	55	—	—	—
滑石粉	100	—	—	—	—
石蜡油	—	—	20	10	10
凡士林油	30	—	—	—	—
二甘醇	—	2	—	—	—
石蜡	5	2	—	—	—
硬脂酸	3	3	1	1	1
氧化锌	5	5	5	5	5
钛白	10	—	—	—	—
促进剂 TMTD	3	3	3	3	3
促进剂 MZ	3	2	—	—	—
硫黄	3	—	—	—	—
二硫化吗啡啉	—	2	2	2	—
甲基二亚硝基苯胺	—	—	1	1	—
碳酸氢钠	3.3	—	—	—	—
软木粉	20	—	—	—	—

表 4.2-226　丁基橡胶用于冲击缓冲器材配方举例　份

原材料名称	配方 1	配方 2
丁基 301	100	—
丁基 402	—	100
超耐磨炉黑	—	55
易混槽黑	60	—
操作油	5	5
防阳光蜡	3	2
防老剂 4010	2	—
氧化锌	5	5
硬脂酸	1	0.5
促进剂 TDEDC	2	2
促进剂 DM	1	1
硫黄	1.5	1.5
硫化剂 DGM	—	0.5

化工容器衬里：利用丁基橡胶的耐化学性，可用其制造耐酸碱和耐化学腐蚀的化工容器衬里。为了获得较高的硫化程度，一般多用不饱和度较高的丁基橡胶，同时配用大量耐酸碱的惰性配合剂。其配方举例见表 4.2-227。



丁基橡胶还可以用于制造耐动植物油脂和耐热的运输带、液氮胶管、防护胶布以及医药瓶塞等制品。它特别在抗菌素瓶塞的制造方面应用颇广。

表 4.2-227 丁基橡胶用于化学容器衬里配方举例

份

原材料名称	耐化学药品配方	防腐蚀配方（4%HF + 15%HNO_3 + H_2O）	耐强酸配方（26%HCl 或 HNO_3，70%H_2SO_4）	耐氯甲酸配方
丁基 301	—	100	100	—
丁基 402	95	—	—	—
丁基 450	—	—	—	70
氯丁胶 W	5	—	—	—
聚乙烯	—	5	—	30
快压出炉黑	60	—	—	—
半补强炉黑	—	—	70	—
中热裂炉黑	—	—	25	100
硬质陶土	—	—	—	30
滑石粉	100	—	—	—
石墨	—	—	30	—
钛白	—	5	—	—
凡士林	—	—	—	3
凡士林油	—	15	—	20
石蜡	6	—	—	—
氧化锌	—	5	5	7
硬脂酸	—	1	0.5	1
促进剂 TMTD	—	3	3	2
促进剂 DM	4	—	—	—
促进剂 M	—	—	0.5	—
促进剂 MZ	—	3	—	—
促进剂 TDEDC	—	—	—	1.5
硫黄	—	3	2	1.7
硫化剂 GM	2	—	—	—
四氧化三铅	6	—	—	—
不变色热处理剂	—	—	—	1.5

建筑材料：丁基橡胶的特性很适宜用作建筑材料，近年来在房顶胶板、遮雨板、水衬层、密封条、填缝胶料等方面逐渐获得推广。

5.4 改性

为了改进丁基橡胶硫化速度慢和黏着性差的缺点，进一步提高其耐热性和抗氧化性，可采用引入卤素进行化学改性，或者掺用塑料进行物理改性。这类改性丁基橡胶常见的品种有如下几种。

5.4.1 溴化丁基橡胶

丁基橡胶与溴能在广泛的温度范围内很快地进行反应，生成溴化丁基橡胶。

（1）制法

主要有溶液法和干胶混炼法两种。

1）溶液法　先将丁基橡胶溶于氯化烃溶液中，然后导入3%左右的溴。这种方法不经济，一般只用其制造橡胶黏合剂。

2）干胶混炼法　在炼胶机上将溴化剂混入丁基橡胶中，然后进行加热，使溴化剂放入溴，与丁基橡胶的碳键结合即成溴化丁基橡胶。常用的溴化剂有如下三种：

N-溴代琥珀酰亚胺	用量 10%
二溴二甲基乙丙酰脲	用量 7.5%
活性炭吸附溴	用量 30%

用 *N*-溴代琥珀酰亚胺或二溴二甲基乙丙酰脲溴化的丁基橡胶，要经过 135℃、30 min 的热空气处理；而用活性炭吸附溴的溴化丁基橡胶则不需要处理，但活性炭混入橡胶中会影响橡胶的力学性能。

（2）品种

溴化丁基橡胶按不饱和度与门尼黏度高低不同，分为表 4.2-228 所示的四个品种。

表 4.2-228 溴化丁基橡胶的品种

品种	不饱和度（摩尔分数）/%	门尼黏度 $ML_{1+3}^{100℃}$
溴化丁基-501	3.3～3.7	50～60
溴化丁基-502	3.8～4.2	40～50
溴化丁基-503	1.9～2.2	70～80
溴化丁基-504	3.8～4.2	—

（3）特性

溴化丁基橡胶由于导入了极性较强的溴原子，不仅能加快橡胶的硫化速度，而且也解决了黏性差的问题。因此，使用溴化丁基橡胶作中间层能使丁基橡胶与其他橡胶、金属、纤维之间有效地黏着，强度可达到 0.4 MPa 以上。各种不同溴化丁基橡胶的黏着强度见表 4.2-229，其配方举例见表 4.2-230。

表 4.2-229 不同溴化丁基橡胶的黏着强度

溴化丁基橡胶种类	中间层厚度/mm	黏着对象	黏着强度/MPa
N-溴代琥珀酰亚胺	1.27	丁基橡胶与天然橡胶，丁苯橡胶	11
二溴二甲基乙丙酰脲	1.27	丁基橡胶与天然橡胶，丁苯橡胶	11
活性炭吸附溴	1.27	丁基橡胶与丁苯橡胶	4.1
空白	—	丁基橡胶与丁苯橡胶	0.3

5.4.2 氯化丁基橡胶

（1）制法

有溶液法和干胶混炼法。

1）溶液法　先将丁基橡胶溶于四氯化碳、氯仿等溶剂



表 4.2-230　用溴化丁基橡胶作中间层的黏着配方

丁基橡胶层			溴化丁基橡胶中间层				天然橡胶、丁苯橡胶层		
丁基-301	62.5	100	含溴化物橡胶	100	—	—	天然胶	100	40
丁基-400	37.5	—	含溴活性炭橡胶	—	130	130	丁苯胶	—	60
高耐磨炉黑	50	—	快压出炉黑	—	—	30	快压出炉黑	—	25
乙炔炭黑	5	—	易混槽黑	50	20	—	高定伸炉黑	—	25
易混槽黑	—	50	氧化锌	5	5	8	半补强炉黑	40	—
氧化锌	5	5	硬脂酸	3	3	3	氧化锌	3	5
硬脂酸	3	3	硫黄	2	2	—	硬脂酸	1	1
硫黄	2	2	促进剂 DM	0.5	0.5	—	硫黄	—	—
促进剂 DM	0.5	0.5	促进剂 TMTD	0.25	2	—	促进剂 CZ	—	1
促进剂 TMTD	1	1					促进剂 DM	0.75	—
硫化剂 GMF	—	0.62					促进剂 M	0.75	—
凡士林油	5	—					促进剂 TMTD	0.75	—
							改性松脂酸	—	4
							烯烃类聚合油	—	640

中，然后在常温下通入氯气即得氯化丁基橡胶。由于氯的电负性比溴大得多，氯化过程太快，所以反应中要添加抑制剂，控制反应条件，使氯含量达 1%左右。丁基橡胶的氯化工艺，通常在合成橡胶厂内进行，按下列指标控制质量：

氯含量	1.1～1.3%
挥发分	0.7%以下
水分	0.3%以下
硬脂酸钙	0.5%以下
防老剂	0.1～0.2%

2）干胶混炼法　在炼胶机中将氯载体或氯化剂混入丁基橡胶中，使氯与丁基橡胶进行反应生成氯化丁基橡胶。由于掺入氯化剂，因来源不足，价格昂贵，从而应用受到限制。因此，工业上采用氯载体。常用的是活性炭吸附氯。每克活性炭吸氯量为 2～2.5 mmol 时，活性炭用量一般为4～5份。当活性炭含氯量提高时，可以相当地减少其用量，而胶料的力学性能亦可相应提高，见表 4.2-231。

表 4.2-231　活性炭不同吸氯量对丁基橡胶的物性影响

活性炭含氯量/mmol	硫化(5.5 MPa)时间/min	抗张强度/MPa	伸长率/%	300%定伸强度/MPa	永久变形/%	硬度(邵氏 A)
3.9	30	13.9	336	13.1	4	65
3.7	40	13.9	334	12.9	4	65
3.04	60	14.5	400	16.39	6	61

（2）品种

氯化丁基橡胶由于所选用丁基橡胶不同，按其门尼黏度分为四个品种，见表 4.2-232。

表 4.2-232　氯化丁基橡胶品种

品种	门尼黏度 $ML_{1+3}^{100℃}$
氯化丁基 10－65	41～50
氯化丁基 10－66	51～60
氯化丁基 10－67	61～70
氯化丁基 10－68	71～80

（3）特性

氯化丁基橡胶除具有丁基橡胶所具有的非常好的耐老化性、电绝缘性、耐臭氧化性、耐磨性、耐酸碱性、耐压缩永久变形性、耐屈挠性和不透气性等特性外，还解决了丁基橡胶存在的硫化速度慢和黏着差的缺点，能与天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶等进行共硫化，且更进一步改善了丁基橡胶的耐热性和耐候性。所以，氯化丁基橡胶的应用已超越了丁基橡胶。

干胶混炼法制得的氯化丁基橡胶，因活性炭具有污染性，只能用作深色橡胶制品。

氯化丁基橡胶与少量其他橡胶并用，可改善其性能。例如，与天然橡胶、丁苯橡胶并用可提高黏着性；与氯丁橡胶并用可提高耐燃性；与氯磺化聚乙烯橡胶并用可提高定伸强度与硬度，减少压缩永久变形；与丁腈橡胶并用可改善耐油性能；与再生胶并用可降低成本，同时强度和伸长率能获得改善。

氯化丁基橡胶采用硫黄磺化时，交联在双键处；采用氧化锌、胺类、酚醛树脂等硫化时，发生氯被取代的交联反应。氯化丁基橡胶的硫化体系和力学性能见表 4.2-233。

5.4.3　胶凝化丁基橡胶

丁基橡胶与聚乙烯并用，以氯化三聚氰胺或类似物质作催化剂时，由于氯的作用可生成胶凝化丁基橡胶。通过这一反应，可以提高橡胶的耐臭氧性能。氯化三聚氰胺对耐臭氧性能的影响见表 4.2-234。

5.4.4　丁基橡胶混炼胶的热处理

为了改进胶料的力学性能，降低胶料的冷流现象，增加挺性和提高混炼胶强度，采取了在胶料中加一定量的增进剂并经热处理的方法来实现。含有槽法炭黑的胶料，经 160、30 min 蒸汽加热后，用开放式炼胶机压炼 5 min 或用密炼机在 200℃以上混炼 40 min，可达到预期的效果。而含有其他补强填充剂的胶料则要加入增进剂进行热处理才有效果。

热处理的方法分动态和静态，静态处理不适于工业应用，动态处理是将丁基橡胶、补强填充剂和热处理增进剂在一定温度范围内混炼一定时间。不同增进剂的热处理应用条件也不同，见表 4.2-235。



表 4.2-233 不同硫化体系氯化丁基橡胶的工艺及力学性能

硫化体系	硫化速度	防焦燃烧	抗张强度	定伸强度	伸长率	撕裂强度	压缩永久变形	屈挠性	耐热性	耐臭氧性
氧化锌 5 份	快	优	中	低	高	中	差	很好	很好	好
TMTD 1 份 + 氧化锌 5 份	快	很好	高	高	中	中	优	优	很好	好
TMTD 1 份 + 氧化锌 5 份 + DM 2 份	中	好	高	低	中	高	好	好	优	好
硫黄 2 份 + TMTD 1 份 + DM 1 份 + 氧化锌 5 份	中	好	很高	中	中	高	差	差	很好	很好
甘醇二硫基乙酸酯 1.8 份 + 氧化锌 5 份	快	差	高	很高	中	中	优	优	很好	好
二乙烯三胺 2 份 + 氧化锌 5 份	很快	差	低	高	低	低	好	差	差	优
乙烯硫脲 1 份 + 氧化镁 1 份 + 氧化锌 5 份	快	好	中	高	中	中	很好	好	好	好
二邻甲苯胍盐 2 份 + 氧化锌 5 份	很快	差	中	高	低	低	优	很好	很好	很好
酚醛树脂 1 份 + 氧化锌 3 份	快	很好	中	很高	低	低	优	好	很好	优
酚醛树脂 1 份 + 硫黄 2 份 + 二乙基二硫代氨基甲酸碲 2 份 + 二硫代吗啡啉 1 份	快	好	高	高	高	高	好	好	好	好
二乙基二硫代氨基甲酸锌 1.5 份 + 氧化锌 5 份	快	好	高	高	中	中	优	好	好	好
醌 2 份 + DM 4 份 + 氧化铅 2 份 + 氧化锌 5 份	中	很好	高	低	高	中	很好	很好	很好	好

表 4.2-234 氯化三聚氰胺对耐臭氧性能的影响

丁基橡胶		60	60	60	60	60
耐臭氧性	聚乙烯	40	40	40	40	40
	氯化三聚氰胺	—	0.17	0.25	0.40	0.60
	起始变化/%	14.5	24	37	40	40

表 4.2-235 不同增进剂热处理工艺条件

增进剂	Polyac	Elastopar
适用于胶料的填充剂类型	含炭黑和白色填充剂的胶料	含炭黑的胶料
热处理温度范围/℃	165 ~ 138	132 ~ 138
热处理时间/min	12 ~ 15	8 ~ 12
增进剂最大用量/份	0.2	1.8

表 4.2-236 热处理后胶料性能变化情况

力学性能	处理前	处理后
200%定伸强度/MPa	1.4	3.5
300%定伸强度/MPa	1.8	7.2
500%定伸强度/MPa	4.7	16.2
600%定伸强度/MPa	9.1	20.5
抗张强度/MPa	17.9	21.9
扯断伸长率/%	80.0	64.0

用增进剂处理后胶料性能见表 4.2-236。

加增进剂的密炼机混炼工艺一般是将密炼机混合室预热至热处理温度，加入丁基生胶并立即加入增进剂，在压炼 1 min 后依次加入其他填料；或加入生胶塑炼 1 min 后，首先加入增进剂，再依次加入其他填料。在热处理温度下，密炼一定时间然后排料，在冷却的开放式炼胶机上出片并冷却。

5.4.5 丁基橡胶与其他弹性体的并用

1）与乙丙橡胶的并用 应用中一般掺和三元乙丙橡胶。加入乙丙橡胶后，使丁基橡胶因原主链较多甲基而弹性不好、因线性结构的高度紧密性而透气性不好的情况受到调节，而不透气性则随乙丙橡胶用量的增加而减少。混炼胶强度有所提高，但黏着强度有所降低。丁基橡胶与丁基胶/乙丙橡胶并用胶性能对比、内胎配方见表 4.2-237 和 4.2-238。

表 4.2-237 丁基橡胶与丁基胶/乙丙橡胶并用胶性能对比

胶料性能	丁基橡胶	丁基/乙丙 9（80/20）并用胶料
相对 300%定伸强度/%	100	121
相对抗张强度/%	100	102
混炼胶强度/%	100	146
黏着强度/%	100	88
相对硬度/%	100	106

表 4.2-238 丁基橡胶与丁基/乙丙并用胶内胎配方及物理性能

原材料名称	丁基胶	丁基/乙丙并用胶
丁基橡胶	100	80
三元乙丙橡胶	—	20
通用炉黑	70	70
操作油	30	30
黏合剂 EP-30	—	5
氢化氧化锌	5	5
促进剂 TMTD	1	1
促进剂 M	0.5	0.5

续表 4.2-238

原材料名称	丁基胶	丁基/乙丙并用胶
硫黄	1.5	1.5
硬脂酸	1	1
硫化条件（160℃）/min	25	25
300%定伸强度/MPa	4.3	5.2
抗张强度/MPa	11.5	11.7
伸长率/%	680	700
硬度（邵氏 A）	52	55
混炼胶抗张强度/MPa	0.09	0.131
内胎接头强度/MPa	6.9	6.1

2）与聚乙烯并用　以丁基橡胶为主体时，可改善丁基橡胶的压出性能，增加硬度和定伸强度；以聚乙烯为主体时，可改善聚乙烯的耐低温性、耐屈挠性及抗裂口性。

5.5　配方

丁基橡胶配方见表 4.2-239～表 4.2-249。

表 4.2-239　耐热垫片　份

项目	1	2	3	4	5	6
硫化胶硬度（邵氏 A）	50	60	60	70	70	70
丁基橡胶 400	100	100	100	100	100	100
N-甲基-N-4-二亚硝基苯胺	1	1	1	1	1	1
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	45	1	1	1	1	1
中热裂炉黑	10	50	—	—	100	—
快压出炉黑	—	35	65	85	50	50
高定伸炉黑	20	—	—	—	—	30
凡士林油	2	10	17.5	25	10	15
二硫化吗啡啉	3	2	2	2	2	2
促进剂 197TMTD	3	3	3	3	3	3
合计		167	197	177	262	192

表 4.2-240　尼龙胶布胶　份

项目	1	2	3
丁基橡胶 402	100	100	—
丁基橡胶 301	—	—	80
二苯胺类草酸酯	—	10	—
海帕龙 20	—	—	20
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	1	1	1.5
石蜡	3	3	3
硬质陶土	—	45	—
煅烧硬质陶土	—	—	50
含水硅酸镁	90	75	—
二氧化钛	15	20	25

表 4.2-241　运输带覆盖胶　份

项目	用量
丁基橡胶 100	100
聚异丁烯 Vistanex LM-MS	15
N-甲基-N，-4-二亚硝基苯胺 33%分散体	1
中超耐磨炉黑	50
酚醛树脂 SP-1045	10
氯化亚锡，80%分散物	5
合计	181

表 4.2-242　运输带胶料　份

原材料名称	擦胶	贴胶	覆盖胶
丁基橡胶 400	80	100	100
丁基再生胶	40	—	—
氧化锌	15	5	10
硬脂酸	1	1	2
聚异丁烯	10	—	5
易混炉黑	—	55	35
快压出炉黑	30	—	35
硬质陶土	15	15	10
无机油	10	5	5
对辛基酚醛树脂	5	5	—
二乙基二硫代氨基甲酸锑	1	1	1
促进剂 TMTD	1	1	1
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5
硫黄	1	1	2
合计	210.5	190.5	207.5

表 4.2-243　耐热胶管　份

原材料名称	内外胶	外胶	擦胶
丁基橡胶 301	100	60	60
丁基再生胶	—	70	—
氧化锌	5	5	15
硬脂酸	2	1	1
快压出炉黑	25	50	30
陶土	150	100	15
碳酸钙	40	—	—
矿质凡士林	20	—	—
对辛基酚醛树脂	—	—	5
二乙甘醇	2	2	—
促进剂 TMTD	1.5	1.5	1.5
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1	1.5
合计	384.5	292	172.5



表 4.2-244 放水丁基橡胶片 份

项目	用量
丁基橡胶 268	70
三元乙丙橡胶 4608	30
通用炉黑	10
高耐磨炉黑	40
贝壳粉	20
Pyrax A	20
操作油 Flexon 845	7
石蜡	3
凡士林	4
硬脂酸	1
氧化锌	5
硫黄	1
促进剂 TDC	0.5
促进剂 ZDC	1.5
促进剂 M	0.5

表 4.2-245 胶囊 份

原材料名称	耐热空气	耐蒸汽/热水	
氯化丁基橡胶 HT-10-68	100	90	85
天然橡胶	—	10	15
高耐磨炉黑	25	25	25
通用炉黑	20	—	—
软质陶土	—	20	40
石蜡油	5	5	5
硬脂酸	1	1	1
氧化锌	5	10	10
Vultac 5 号	—	1	0.7
促进剂 DM	—	1.5	1.5
促进剂 TCBQ	0.8	—	—
合计	156.8	163.5	183.5

表 4.2-246 耐热内胎 份

项目	1	2
氯化丁基橡胶 HT10-66	100	100
通用炉黑	60	60
石蜡油	20	15
硬脂酸	1	1
氧化锌	10	5
促进剂 TCBQ	0.8	0.8
合计	191.8	181.8

表 4.2-247 典型乘用子午胎白胎侧 份

项目	用量
氯化丁基橡胶 HT10-68	45
三元乙丙橡胶 4608	15
1 号白皱片	40
二氧化钛	20
煅烧陶土	75
环烷烃油	5
群青	0.1
硬脂酸	2
氧化锌	5
硫化剂 Vultac 5 号	1.25
促进剂 DM	0.75
硫黄	0.5

表 4.2-248 子午线轮胎胎胶配方 份

项目	用量
氯化丁基橡胶 HT10-66	35
三元乙丙橡胶 6505	15
顺丁橡胶 1220	30
天然橡胶	20
高结构高耐磨炉黑	20
半补强炉黑	20
操作油 Flexon580	15
氧化锌	3
硬脂酸	2
硫黄	0.3
促进剂 DM	0.8
硫化剂 Vultac 5 号	1.25

表 4.2-249 全钢丝子午载重胎气密层配方 份

项目	用量
氯化丁基橡胶 HT10-66	70
丁基再生胶	55
快压出炉黑	42
氧化镁	1
环烷油	5
树脂 Koresin	5
硬脂酸	1.5
防老剂 A	1
氧化锌	5
促进剂 DM	1
促进剂 MS	0.2
不溶性硫黄（75%含量）	2.67



5.6 牌号

丁基橡胶商品牌号及性能见表 4.2-250。

表 4.2-250 丁基橡胶商品牌号及性能

商品名	不饱和度（摩尔分数）/%	污染性	门尼黏度			制造厂家
			100℃	125℃	127℃	
JSB BUTYL065	0.8	NST	41~49	47~56		JSR
268	1.5	NST				JSR
365	2.0	NST	41~49			JSR
EXXON BUTYL						
ESSO SUTYL007	1.5	NST			47~56	EC
035	0.6	NST	41~49			EC
065	0.8	NST	41~49			EC
077	0.8	NST		47~56		EC
165	1.2	NST	41~49			EC
215	1.5	NST	41~49			EC
268	1.5	NST		47~56		EC
EB269	1.5	NST			47~56	EC
365	2.0	NST	41~49			EC
POLYSAR BUTYL 100	0.7	NST	40~50			PB
101-3	1.6	NST				PB
301	1.6	NST				PB
402	2.1	NST	42~52			PB
XL20	—	NST				PB
1255	—	NST	42~52			PB
TOTAL BUTYL S04	0.7	NST	41~49			CF

6 丁腈橡胶（NBR）

6.1 合成

通用型丁腈橡胶（NBR）是由 1，3-丁二烯和丙烯腈乳液聚合而成，用这种方法制得的丁腈橡胶，分子结构中丁二烯和丙烯腈的排列呈无规状态，因此丁腈橡胶不易结晶，强度不高。但由于这种方法在工业生产上较成熟，工艺简单，至今还在广泛应用。现多采用连续生产过程，以提高生产能力。聚合前，先按配方配制单体及各种助剂溶液，再将聚合釜抽真空并通入氮气排除空气。然后在减压下，物料经计量投入具有玻璃衬里或不锈钢的聚合釜内聚合，并不断搅拌。聚合釜夹套或列管中通入热水或冷却介质控制聚合温度。当转化率达到 70%~75%时，聚合终止。按聚合配方及工艺条件，聚合温度在 30~40℃，称高温聚合；在 5~10℃，称低温聚合。所得产物分别为热聚丁腈橡胶和冷聚丁腈橡胶。

当聚合至规定的转化率时，将胶乳经过过滤，送入终止槽，同时加入终止剂，再送至脱气塔脱除未聚合单体，然后到达胶乳混合槽，加入稳定剂混合均匀。随后胶乳再经过滤、凝固，在长网机上洗涤，经真空脱水形成胶带，再通过挤水、干燥，水分含量不超过 1%，冷却后包装。

共聚物中的丙烯腈结合量是随单体混合物中丁二烯和丙烯腈的比例变化而改变的，如图 4.2-31 所示。若两单体的加料比为 C，即丙烯腈质量分数为 37%时，在聚合过程中，丙烯腈结合量几乎保持不变，这时丙烯腈结合量随聚合转化率变化而改变。当两单体加料比在 A 或 B，则丙烯腈结合量随聚合转化率增大而降低，即在聚合末期，聚合物中结合丙烯腈的含量较聚合初期小。在 D 时，出现相反的状态。

综上所述，当聚合不同丙烯腈含量的丁腈橡胶时，为了使聚合物的分子结构中丙烯腈能按一定比例结合，控制一定的聚合转化率非常必要。从图 4.2-31 中可看出，当控制聚合转化率在 60%左右或在聚合过程控制丙烯腈为恒定浓度，都能使丙烯腈均匀地结合。

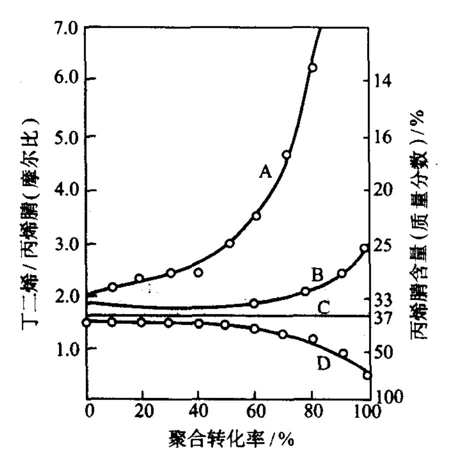


图 4.2-31 在不同单体加料比及聚合转化率下聚烯合物中丙烯腈结合量的变化

聚合度和聚合温度对丁腈橡胶的分子结构影响很大。提高聚合度可提高聚合物的收率，但在聚合反应末期，会促使聚合物中的支化及交联程度提高，增大凝胶含量和门尼黏度，使加工性变差。实际上，聚合转化率一般控制在70%~

75%或稍高些。聚合温度与聚合物的性质有密切关系，提高聚合温度可加快聚合速度，但降低了聚合度，且在链增长阶段易使大分子结构产生支化及交联，提高了聚合物中的凝胶含量，导致丁腈橡胶的工艺加工等性能下降。采取降低温度的措施，如使聚合温度降至5～10℃的范围，可以显著改善丁腈橡胶的加工性能。低温聚合是采用氧化-还原的引发体系，并加入胺类物质为活化剂，以提高聚合反应速度。

聚合应使用软水，经脱气并除去水中所含有镁、钙、铁等化合物，以防破坏乳化剂，影响引发反应和胶乳的稳定性。

丁腈橡胶生产中使用的丁二烯的质量与在丁苯橡胶生产中所用者相同。所用的丙烯腈浓度应大于99%。在丁腈橡胶生产中，丁二烯和丙烯腈共聚是按自由基机理于乳液中进行的。使用的乳化剂是天然和合成脂肪酸的碱盐类以及歧化松香和烷基磺酸盐等。选择乳化剂的前提是价廉易得，能保证必要的聚合速度，胶乳在生产工艺各个阶段稳定，对橡胶性能无不良影响，在污水处理时能生化分解。

在30℃聚合时，使用过硫酸钾做引发剂，三乙醇胺做活化剂。在5℃聚合时，则采用过氧化氢、铁-特里龙的络合物和甲醛次硫酸氢钠组成的氧化还原系统。丁二烯和丙烯腈在碱性乳液中共聚时，丙烯腈可能部分水解。为了在聚合过程中保持稳定的pH值，采用焦磷酸钠作缓冲剂。

工业生产丁腈橡胶大都按生产丁苯橡胶时使用的连续工艺流程。聚合时的单体转化率可达70%左右，然后用对苯二酚、多硫化钠、二甲基二硫代氨基甲酸钠等使过程终止。为了降低聚合物分子量，防止生成支化和交联聚合物，可在聚合系统中加入调节剂丁或叔十二碳硫醇。也像在生产丁苯橡胶时一样，在聚合开始之前须加入部分调节剂，以防止在聚合早期阶段生成交联聚合物。于聚合系统内分批加入调节剂，可得到综合性能符合要求的丁腈橡胶。此时，有可能使硬橡胶含有10%～20%的疏松凝胶（溶胀度高）。这种凝胶容易加工，对硫化胶的性能没有影响。

由胶乳中蒸出未反应的单体也可与生产丁苯橡胶时一样。但是，丁腈胶乳的聚集态稳定性较低，其中包括对高温的作用也较敏感，所以蒸出操作应在更缓和的条件下进行。在脱除单体的胶乳中加入尼奥宗D或其他非污染型防老剂。

从胶乳中析出丁腈橡胶的工艺措施和理论基础均与丁苯橡胶相同。随着共聚物中丙烯腈链节含量的增加，聚合物的极性增大，可以观察到用电解质凝聚胶乳时的临界浓度和温度下降。凝聚用电解质的选择决定于所用的乳化剂。使用烷基磺酸钠时适用的多价金盐类，并不适用于使用羧酸皂的场合。因为它有可能生成不溶解的皂类，对硫化过程和硫化胶的性能造成不良影响。在用烷基磺酸盐稳定的胶乳凝聚时，氯化钠的用量非常之大，特别是在低丙烯腈含量丁腈橡胶的场合下。在聚合配方中加入歧化香皂作助乳化剂，或者在胶乳中加入某种高分子物质作助电解质，促使被聚合物颗粒吸附的乳化剂解吸或化合时，能收到降低电解质临界浓度和凝聚温度的效果。

在一定条件下，用乳液法制备丁腈橡胶时，有可能发生在腈基参加下的水解反应。加大水量、提高温度以及介质的酸度和碱度都会促进这一反应的进行。

在生成氨基阶段有可能发生导致结构化的反应。丁腈橡胶在加热的条件下，依靠氰基的反应会发生结构化反应（热硫化）。

在光辐射作用下，丁腈橡胶的结构化作用比丁苯橡胶小。

氢化丁腈橡胶是将NBR在催化剂作用下，进行选择性氢化；工艺是将NBR在固态之前的胶乳进行氢化反应制成氢化丁腈橡胶，其工艺简单，溶液用量少。

$$\sim\!\sim C\equiv N + H-\underset{\underset{C\equiv}{|}}{\overset{\wr}{C}}\sim\!\sim \longrightarrow \sim\!\sim \overset{\overset{NH}{\|}}{C}-\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{\overset{\wr}{C}}\sim\!\sim$$

粉末丁腈橡胶（PNBR）制造方法有机械粉碎法、喷雾干燥法、闪蒸干燥法、冷冻干燥法、炭黑共沉淀法和凝聚法，其中凝聚法工艺简单，具有许多优点，块状胶的胶乳都可以凝聚成粉末橡胶，例如用十二烷基磺酸钠为乳化剂，在5℃聚合制得总固量30%～40%、结合丙烯腈30%～33%，门尼黏度$ML_{1+4}^{100℃}$ 55～70，pH＝8～9.5的丁腈胶乳，用$MgSO_4$和$Al_2(SO_4)_3$混合溶液在60℃下凝聚，再加1～10份糊状的硬脂酸锌作隔离剂，经洗涤、脱水干燥得粉状丁腈橡胶，其产品粒径小，分布窄、含胶量高，杂质少，耐水性好，用途多。

6.2 结构与性能

6.2.1 分子链结构

丁腈橡胶是由丁二烯和丙烯腈经乳液聚合制得的无规共聚物。其结构通式为：

$$*\!\!-\!\!\left(CH_2-CH=CH-CH_2*\right)_m\!\left(CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}\right)_n\!\!-*$$

在丁腈橡胶中，丁二烯（B）和丙烯腈（A）链节的链接方式一般为BAB、BBA或ABB、ABA和BBB三元组，但随丙烯腈含量增加，也有AABAA五元组链接，甚至成为丙烯腈的本体聚合物。丁腈橡胶分子结构中，丁二烯的结合形式有如下三种：

$$\underset{\sim CH_2}{\overset{H}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{CH_2\sim}{\overset{H}{}} \qquad \underset{\sim CH_2}{\overset{H}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{H}{\overset{CH_2\sim}{}} \qquad -CH_2-\overset{\overset{CH=CH_2}{|}}{CH}-$$

顺式-1,4结构　　反式-1,4结构　　1,2结合

丁腈橡胶大分子结构中，丁二烯与丙烯腈的共聚结合状态与两种单体含量的比例有关。若两种单体含量呈恒比（即丙烯腈质量分数为37%）混合共聚，两种单体大体上有相同机会参加聚合，组成大分子链的两种单体多趋于交替结合，提高了大分子结构的规整性，有利于改善工艺性能、物理力学性能，尤其是低温性能和耐油性能。若单体比例不呈恒比，则会增加单体自身结合的机会，使大分子结构中出现较多部分的嵌段结合。实际上，结构中单体结合的最大机会仍是无规状态的结合。若采用新型有规立构聚合催化体系，可以使两种单体以等分子交替聚合。

一般丁腈橡胶中的两种单元之间是无规共聚的。其中，丁二烯主要以反-1，4-方式键合，少量的以顺-1，4-方式或1，2-方式键合。例如28℃聚合时反-1，4-键合占77.6%，顺-1，4-键合占12.4%，1，2-键合占10.5%。这主要决定于聚合温度。当聚合温度较低时反-1，4-含量增多，另外两种结构减少。

在丁腈橡胶中，丁二烯的序列分布主要是反式-1，4-结构；其微观结构与聚合条件有关，聚合温度高，反式-1，4-结构减少，顺式-1，4和1，2-结构增加。顺式-1，4结构有利于提高橡胶的弹性，降低玻璃化温度。而反式-1，4结构增加时，抗张强度提高，热塑性好，但弹性降低。当1，2结构增加时，由于支化和交联的结果，增大了大分子的不对称性，从而降低了弹性及低温性能。

用红外吸收光谱测定的冷聚与热聚丁腈橡胶的微观结构见表 4.2-251。

表 4.2-251　冷聚丁腈橡胶与热聚丁腈橡胶的结构

编号	顺式-1，4 结构 /%	反式-1，4 结构/%	1，2 结构 /%
1	8	82	10
2	9.2	82.2	8.6
3	10.4	84	5.6
4	11.1	83	12
5	9	79	12
6	10	79	11
7	12	77	11
8	10	79	11
9	6	80	14

注：1～4 号为冷聚胶样，5～9 号为热聚胶样。

6.2.2　相对分子质量及其分布

丁腈橡胶的相对分子质量可达数千到数十万，数千相对分子质量的丁腈橡胶呈液体状态，固体丁腈橡胶相对分子质量则高达数十万以上。工业生产中，通常采用与相对分子质量密切相关的门尼黏度来表示。一般标准型丁腈橡胶门尼黏度在 30～130$ML_{1+4}^{100℃}$，其中在 45 左右者称为低门尼黏度，60 左右者称为中门尼黏度，80 以上者称为高门尼黏度。

相对分子质量及其分布对橡胶性能影响很大。例如当相对分子质量较高时，由于大分子间作用力较大，分子链不易作永久性位移，抗张强度和弹性等物性变大，可塑性降低，加工性能变差。当其相对分子质量相同而分布较宽时，由于低分子级分的存在，致使大分子间作用力相对减弱，分子易于移动，故改善了可塑性，加工性能较好。但当分布过宽，低分子级分过多时，则由于硫化时影响分子交联作用，反而会使橡胶的抗张强度和弹性等物理力学性能受损害。因此，在合成时必须要求有适当的相对分子质量大小及相对分子质量分布范围。

聚合工艺条件对丁腈橡胶相对分子质量及其分布和结构有极大影响，例如高温聚合时因反应速度加快，低相对分子质量部分较多，此外 1，2 结构增加，导致支化和交联度提高，凝胶含量较高，造成共聚物加工性能不好，并降低了某些物理力学性能（如抗张强度、伸长率等）。反之，当低温聚合时，产品中低分子级分减少，相对分子质量分布较窄，可以获得较好交联结构的硫化胶，加之低温促使反式 1，4 结构增加，从而使产品具有优良的物理力学性能。另外 1，2 结构的减少也大大改善了丁腈橡胶的加工性能，故冷聚丁腈橡胶发展很快。

6.2.3　聚集态结构

丁腈橡胶是非结晶的无定形高聚物。采用一般乳液聚合的丁腈橡胶，大分子的空间结构主要呈无规构型，空间排列杂乱，严重影响了橡胶的性能，设法寻找有效的聚合催化剂，合成立体等规结构的丁腈橡胶，是重要的发展方向。

6.2.4　物理性质

耐磨性比天然橡胶高 30%～45%，耐高温性能较天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶等都强。但在弹性、生热及多次变形、耐龟裂、电绝缘性能等方面则存在缺点，耐臭氧能力也不够理想。

1）玻璃化转变温度及耐热、耐寒性　丁腈橡胶的 T_g 随 ACN 含量增加而提高，如图 4.2-32。由图可见，丁腈橡胶的 T_g 与 ACN 含量呈线性关系。

丁腈橡胶的耐热性要比天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶好，具有中下等的耐热性，在 100℃、120℃下使用 40 天，150℃下仅能使用 3 天。耐寒性能比上述橡胶差。提高丙烯腈含量，有助于改善耐热性，但降低了耐寒性。与其他橡胶相比，丁腈橡胶的硫化胶具有较宽的使用温度范围。如中等以上丙烯腈含量者，在 120℃下可连续使用较长时间，甚至在 190℃的热油中浸渍 70 h，亦能保持良好的屈挠性能。图 4.2-33 所示是各种橡胶的使用温度范围。必须指出，丁腈橡胶在高温下使用，有使硬度上升、抗张强度提高和伸长率下降的趋势。丁腈橡胶的耐寒性，随丙烯腈含量减少而改善，丙烯腈含量与脆性温度的关系如图 4.2-34 和表 4.2-252 所示。为了提高耐寒性而又不降低耐油性，可采取丙烯腈分批投入聚合、添加低温增塑剂或与低温性能优异的橡胶并用，均可获得良好效果。

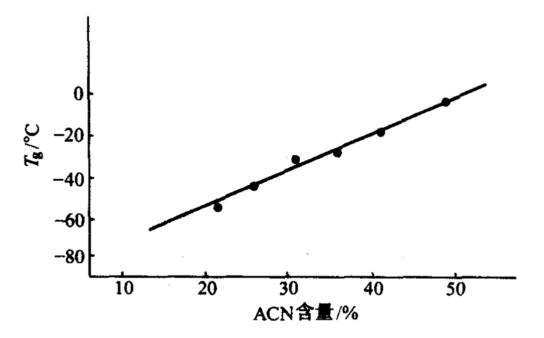


图 4.2-32　丙烯腈含量对玻璃化温度（T_g）的影响

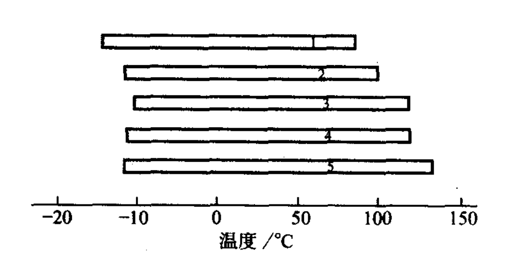


图 4.2-33　各种橡胶使用温度范围的比较

1—天然橡胶；2—丁苯橡胶；3—丁腈橡胶；4—氯丁橡胶；5—丁基橡胶

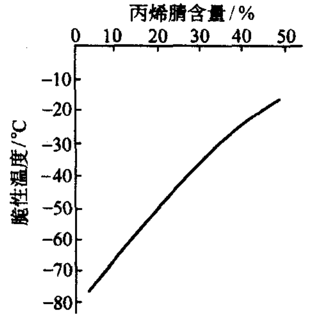


图 4.2-34　丙烯腈含量与脆性温度



表 4.2-252　丙烯腈含量与玻璃化温度和脆性温度关系

丙烯腈含量/%	玻璃化温度/℃	脆性温度/℃
0	—	-80
20	-56	-55
22	-52	-49.5
26	-52	-47
29	-46	-46
30	-41	-38
31	-43	—
33	-37～-39	-33
37	-34	-26.5
39	-26～-33	-23
40	-22	—
52	-16	-16.5

提高丁腈橡胶中的结合丙烯腈量可改善耐热性，但却降低耐寒性。丁腈橡胶中结合丙烯腈量与耐热性能的关系如表 4.2-253 所示。

表 4.2-253　丁腈橡胶的耐寒性与结合丙烯腈量的关系

结合丙烯腈量/%	玻璃化温度 T_g/℃	脆性温度 T_b/℃	结合丙烯腈量/%	玻璃化温度 T_g/℃	脆性温度 T_b/℃
0	-	-80	33	-37～-39	-33
20	-56	-55	37	-34	-26.5
22	-52	-49.5	39	-26～-33	-23
26	-52	-47	40	-22	—
29	-46	-46	52	-16	-16.5
30	-41	-38			

在通用橡胶中丁腈橡胶的低温性能较差（见表4.2-254）。

表 4.2-254　通用橡胶脆性温度比较

胶种	脆性温度/℃
天然橡胶	-50～-70
聚异戊二烯橡胶	-50～-70
丁苯橡胶	-30～-60
顺丁橡胶	-73
氯丁橡胶	-35～-55
丁基橡胶	-30～-55
乙丙橡胶	-40～-60
丁腈橡胶	-10～-20

2）力学性能　与天然橡胶比较，丁腈橡胶力学性能偏低，丁腈橡胶是非结晶的无定形聚合物，本身强度较低，使用时必须填充补强剂（如炭黑等），强度可达 25 MPa 以上。提高丙烯腈含量有助于提高强度和耐磨性，但回弹性变差。拉伸性能、永久变形以及弹性与丙烯腈含量的关系如图 4.2-35 及表 4.2-255 和表 4.2-256 所示。

表 4.2-255　结合丙烯腈含量和弹回率的关系

结合丙烯腈量/%	回弹性/%
19	40
28	34
34	24
39	12
49	7

表 4.2-256　抗张强度、伸长率、撕裂强度对拉伸速率的依赖关系

丁腈橡胶	伸张速度 /mm·s⁻¹	抗张强度 /MPa	伸长率/%	撕裂强度 /kN·m⁻¹
高丙烯腈丁腈橡胶	8.3～5 000	19.11～21.85	310～330	47.04～95.06
中高丙烯腈丁腈橡胶	8.3～5 000	18.52～19.6	410～420	54.88～86.24
中丙烯腈丁腈橡胶	8.3～5 000	15.97～20.58	300～390	46.06～71.54
低丙烯腈丁腈橡胶	8.3～5 000	17.74～20.19	400～490	49～64.68

配方：丁腈橡胶 100；氧化锌 5；硬脂酸 1.0；硫黄 1.5；高耐磨炉黑 50；促进剂 DM 1.5；防老剂 PBNA 1.0

丁腈橡胶的耐磨性较天然橡胶高 30%～50%，各种橡胶的耐磨性如图 4.2-36 所示。在高温油中的耐磨性更优于天然橡胶。提高丙烯腈含量，有提高耐磨性的趋向（见图 4.2-37）。

图 4.2-38 进一步表明了 ACN 含量的变化对硬度、弹性、压缩永久变形和脆性温度的影响程度。由图 4.2-38 可见，ACN 含量在 40% 左右时压缩永久变形性，75℃下的弹性、硬度都是一个临界点。如果耐油性满足要求，应尽量使用 ACN 含量低于 40% 的。

3）电性能和气密性　丁腈橡胶抗静电性较好，它的体积电阻为 10^9～10^{10} Ω·cm，等于或低于半导体材料体积电阻 10^{10} Ω·cm 这一临界上限值，所以丁腈橡胶是一种半导体材料。在通用橡胶里是独一无二的，利用这种优点可以制作抗静电的橡胶制品。

由于丁腈橡胶大分子结构中存在易被电场极化的腈基，因而降低了介电性能，属于半导体橡胶不宜用作绝缘材料。丁腈橡胶的各种电性能参数如表 4.2-257 所示。

丁腈橡胶的气密性较低，仅次于丁基橡胶。气透性与丙烯腈含量有关，增大丙烯腈含量，可提高气密性。当 ACN 含量为 39% 时，其气密性与丁基橡胶相当。

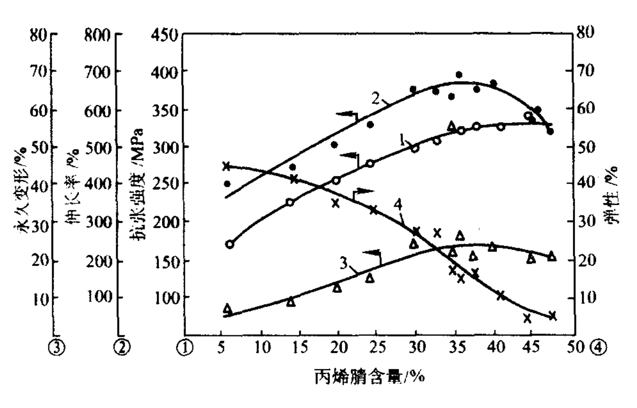


图 4.2-35　丁腈胶丙烯腈含量与其物性的关系
1—抗张强度；2—伸长率；3—永久变形；4—弹性

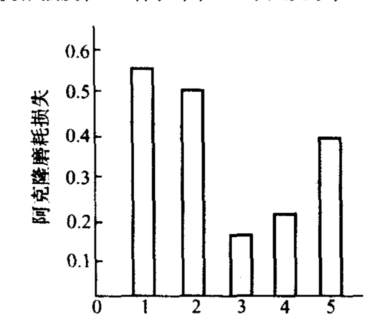


图 4.2-36　各种橡胶耐磨耗的比较
1—天然橡胶；2—丁苯橡胶；
3—丁腈橡胶；4—氯丁橡胶；5—丁基橡胶

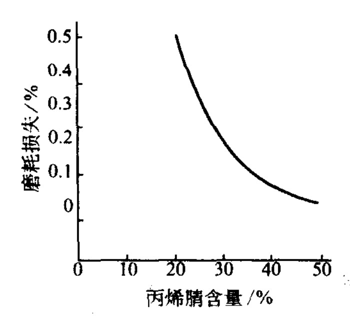


图 4.2-37　丙烯腈含量对丁腈橡胶磨耗性能的影响

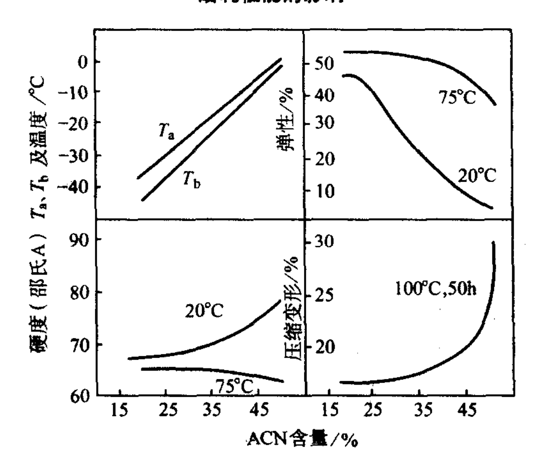


图 4.2-38　ACN 含量对丁腈橡胶的压缩永久变形、脆性温度、弹性和硬度的影响

表 4.2-257　丁腈橡胶电性能参数

体积电阻 /Ω·m	介电强度 /MV·m^{-1}	介电常数	功率因素
3.5×10^7	9.88	13.0	3.0

由表 4.2-258 可以看到，随着丙烯腈含量的增加，丁腈橡胶玻璃化温度增大，体积电阻系数、绝缘强度下降。

表 4.2-258　不同丙烯腈链节含量的丁腈橡胶的性能

丙烯腈链节含量/%	18	26	40
密度（25℃）/g·m^{-3}	0.943	0.962	0.986
玻璃化温度/℃	-55	-42	-32
介电常数	6.4	10.2	12.0
体积电阻系数/Ω·cm	6.5×10^{10}	3×10^9	1×10^9
介质损耗因素	0.205	0.310	0.315
绝缘强度/MV·m^{-1}	18	17	15

6.2.5　化学性质

丁腈橡胶具有良好的耐油性和耐溶剂性，丁腈橡胶中的丙烯腈含量越高，其耐油和耐溶剂性能越好。但对芳香族溶剂、卤代烃、酮和酯类溶剂抗耐性较差。丁腈橡胶的耐热老化性能要比天然橡胶好，但耐臭氧老化性能比天然橡胶差。

(1) 耐油、耐溶剂性

丁腈橡胶的丙烯腈（ACN）含量从 16%～52%，典型含量为 34%。由于丙烯腈的摩尔质量为 53 而丁二烯的摩尔质量为 54，所以两者的重量比近似地等于摩尔比。当 ACN 含量为 16%时，相当于大分子链上有 5.2 个丁二烯单元才有一个 ACN 单元。而当 ACN 含量为 50%时，则相当于大分子链上有一个丁二烯单元便有一个 ACN 单元。商品的丁腈橡胶种 ACN 含量范围比较大，随 ACN 含量增加，大分子极性增加，带来一系列性能上的变化。

$$\overbrace{CN > NO_2 > F > Cl > Br > I > CH_3O > C_6H_5 > CH_2{=}CH > H}^{-I}\ \overbrace{CH_3}^{+I}$$

ACN 是一种极性很强的化合物，在各种基团中腈基的负电性最大，其顺序如上图所示。随 ACN 含量上升，丁腈橡胶的内聚能密度迅速增高，溶解度参数迅速增加，极性增加，见图 4.2-39。由图可见，当 ACN 含量为 16%时，丁腈橡胶的溶解度参数相当于己二酸二辛酯的溶解度参数。而当 ACN 为 34%时，丁腈橡胶的溶解度参数相当于苯胺的溶解度参数。

在通用橡胶中，丁腈橡胶的耐油性最好。丁腈橡胶耐石油基油类、苯等非极性溶剂的能力远优于天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶等非极性橡胶，也优于极性的氯丁橡胶。但丁腈橡胶的耐极性油和极性溶剂的能力却不好，如耐乙醇能力就不如非极性橡胶。

据美国汽车工程师学会（SAE）对橡胶材料的分类（J200/ASTM D2000），将各种橡胶按耐油性和耐热性分为不同的等级，见图 4.2-40，图上横坐标表示浸 ASTM No.3 油的膨胀百分率，分为 A、B…K 各等级，等级越高越耐油。纵坐标表示耐热等级，从 A 到 K，等级越高越耐热，丁腈橡胶耐热性不高，仅达 B 级，但耐油性高，达到了 J 级。这是因为丁腈橡胶极性大，与非极性油类不互溶，也不发生化学反应。



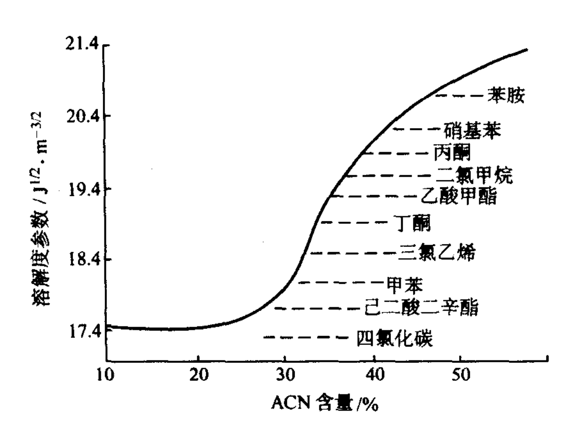


图4.2-39　ACN含量对丁腈橡胶溶解度参数的影响和某些溶剂的溶解参数的相当关系

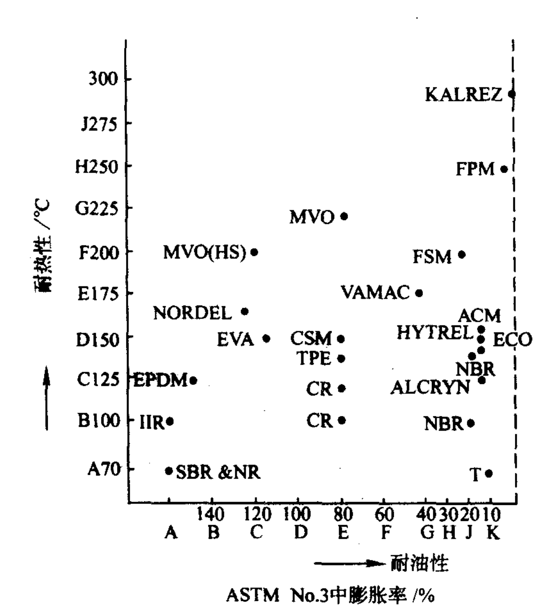


图4.2-40　橡胶密封材料的耐热性和耐油性

注：1. 在ASTM No.3油中试验温度：A为70℃，B为100℃，C为125℃，D为150～275℃。

2. SAF J200/ASTM　D2000分类中只包括已硫化的弹性体。在此，为了比较也列出Hytrel Alcryn和其他一些热塑性弹性体。

3. 耐热及耐油性与每个品种中的牌号及配方还有很大关系。

4. KALREZ全氟醚弹性，VAMAC乙烯－丙烯酸甲酯共聚物，ALCRYN热塑性弹性体，NORDEL三元乙丙橡胶，FSM硅氟橡胶，HYTREL聚酯型热塑性弹性体No.2中溶胀及T_g的关系。

几种弹性体的耐油性及使用温度下限见图4.2-41。由图可见，丁腈橡胶具有较好的耐油性，使用下限温度比氟橡胶及均聚氯醇橡胶好。

丁腈橡胶对非极性或低极性的溶剂表现有较强的稳定性，特别是耐汽油及脂肪烃油类，比其他许多橡胶都好。丁

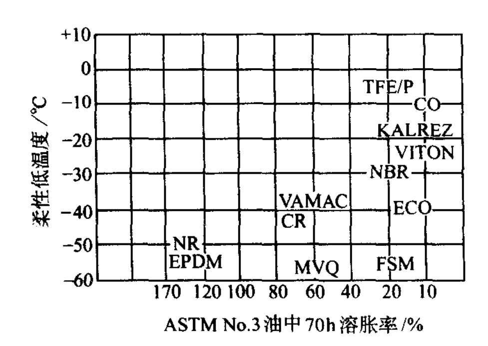


图4.2-41　几种弹性体的使用温度下限及耐油性

腈橡胶中丙烯腈含量愈高，耐油性愈强。此外对植物油、脂肪酸类亦具有良好稳定性。在接触芳香族溶剂、卤代烃、酮及酯类等极性较大的溶剂时，有溶胀作用（见图4.2-42）。

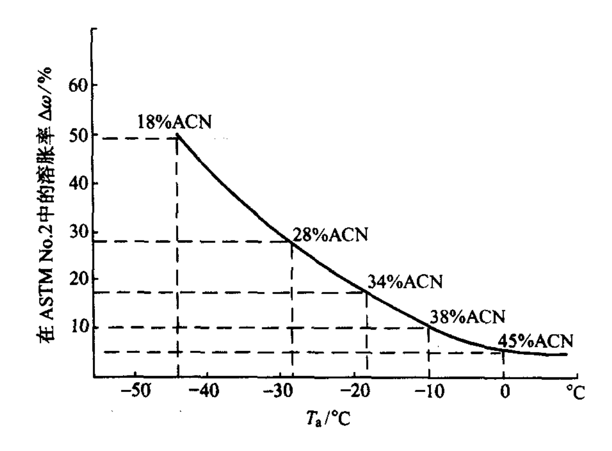


图4.2-42　ACN含量与丁腈橡胶在ASTM No.2中溶胀及T_g的关系

丁腈橡胶在溶剂中的稳定性与溶剂的苯胺点及芳香烃含量有关，苯胺点愈低或芳香烃愈高，溶胀能力越大，丁腈橡胶在溶剂中的稳定性愈差。

丁腈橡胶的耐水性比较好，丙烯腈的含量愈高耐水性愈佳。

与极性物质，如PVC、酚醛树脂、尼龙有较好的相容性。

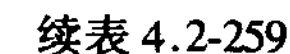
对无机酸、有机酸、碱类、盐类以及氧化剂等的作用都比天然橡胶稳定。如碱溶液或稀酸等对丁腈橡胶基本不起作用。具有高极性的含氮的酮类化合物及芳香族化合物对丁腈橡胶有溶胀作用。总的来说，丁腈橡胶对下列化学物质有不同的稳定性：①各种浓度的硝酸、浓硫酸、次氯酸及盐类和氢氟酸、臭氧等很易侵蚀丁腈橡胶；②浓盐酸、甲酸和醋酸等较易侵蚀丁腈橡胶；③过氧化氢、铬酸、磷酸以及二氧化硫等弱氧化剂，在一定条件下，可能侵蚀丁腈橡胶。

表4.2-259为NBR和其他橡胶对于油、化学品等液体的体积变化率。

表4.2-259　NBR和其他橡胶对于油、化学品等液体的体积变化率　%

项目	温度/℃	NBR			氯丁橡胶	天然橡胶	丁苯橡胶	丁基橡胶	硅橡胶	氯磺化聚乙烯
		28%	33%	38%						
汽油	50	15	10	6	55	250	140	240	260	85
ASTM 1号油	50	-1	-5.5	-2	5	60	12	20	4	4





续表 4.2-259

项目	温度/℃	NBR			氯丁橡胶	天然橡胶	丁苯橡胶	丁基橡胶	硅橡胶	氯磺化聚乙烯
		28%	33%	38%						
ASTM 3 号油	50	10	3	0.5	65	200	130	120	40	65
柴油	50	20	12	5	70	250	150	250	150	120
橄榄油	50	-2	-2	-2	27	100	50	10	4	40
猪油	50	0.5	1	1.5	30	110	50	10	4	45
甲醛	50	10	10	10	25	6	7	0.5	1	1.2
乙醇	50	20	20	18	7	3	-5	2	15	5
乙二醇	50	0.5	0.5	0.5	2	0.5	0.5	-0.2	1	0.5
乙醚	50	50	30	20	95	170	135	90	270	85
丁酮	50	250	250	250	150	85	80	15	150	150
三氯乙烯	50	290	230	230	380	420	400	300	300	600
四氯化碳	50	110	75	55	330	420	400	275	300	350
苯	50	250	200	160	300	350	350	150	240	430
苯胺	50	360	380	420	125	15	30	10	7	70
苯酚	50	450	470	510	85	35	60	3	10	80
环己醇	50	50	40	25	40	55	35	7	25	20
硅油	50	-1.5	-2	-2.5	-1	-2	-2.5	-0.5	30	-0.5
蒸馏水	100	10	11	12	12	10	25	5	2	4
海水	50	2	3	3	5	2	7	0.5	0.5	0.5

各种化学物质对不同橡胶作用的能力如表 4.2-260 所示。

表 4.2-260 各种化学物质对橡胶的作用

化学物质	天然橡胶	丁基橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶
氧	B	A	A	A
臭氧	D	B	B	D
氯气（干燥）	C	B	B	A
水蒸气	B	A	A	A
过氧化氢（5%，50℃）	C	A	B	B
次氯酸钠（5%，50℃）	C	B	C	C
二氧化硫	B	A	B	B
盐酸（20%，50℃）	A	A	A	A
硼酸	A	A	A	A
硫酸（30%，50℃）	A	A	A	A
硝酸（10%，常温）	D	B	B	C
磷酸（35%，常温）	B	A	B	B
氟化氢	D	B	C	C
铬酸	C	B	B	B
氨水	B	A	A	A
氢氧化钙	A	A	A	A
氢氧化钠（50%，50℃）	A	A	A	A
氯化钠（30%，70℃）	A	A	A	A

注：A—几乎不能侵蚀；B—稍有侵蚀不影响使用；C—有较大程度的侵蚀；D—发生严重侵蚀，不能使用。

丁腈橡胶结构中由于有极性腈基的存在，因此对非极性或弱极性的矿物油、动植物油、液体燃料和溶剂等有较高的稳定性，而芳烃溶剂、酮、酯等极性物质则对其有溶胀作用。丁腈橡胶在溶剂中的溶胀性与溶剂的性质有关，溶剂的苯胺点愈低或芳烃含量愈高，溶胀能力愈大，而丁腈橡胶在溶剂中的稳定性就愈差。丁腈橡胶对溶剂的稳定性随结合丙烯腈量的增加而提高，如表 4.2-261 所示。

表 4.2-261 丁腈橡胶的溶剂稳定性和结合丙烯腈量的关系

溶剂	结合丙烯腈量/%			
	28	33	38	55
	溶胀度/%			
异辛烷（20 天，20℃）	4.3	1.6	0.5	0.0
异辛烷：甲苯 = 70：30				
20 天，20℃	29.0	23.3	18.5	11.2
20 天，50℃	30.2	24.0	18.6	11.3
异辛烷：甲苯 = 50：50				
20 天，20℃	43.8	35.2	30.7	18.3
20 天，50℃	50.8	40.7	31.3	20.1

丁腈橡胶能溶于甲乙酮、丙酮、甲苯、苯、醋酸乙酯、氯仿，基本不溶于脂肪烃和醇类。随着丙烯腈链节含量的增加，橡胶在芳香烃中的溶解度增大。丁腈橡胶的内聚能密度比天然橡胶和丁基橡胶大，而且随着丙烯腈含量、链节含量的增加而增大（MJ/ m^3）：

天然橡胶	292.7
丁苯橡胶（苯乙烯链节含量约 25%）	307.0
丁腈橡胶	
含丙烯腈 20%	363.3
含丙烯腈 25%	378.0
含丙烯腈 40%	405.7



(2) 耐氧化和耐日光作用

丁腈橡胶的氧化作用同样会引起大分子链发生断裂，但氧化过程较为缓慢，故较天然橡胶的耐氧化作用强。各种橡胶的耐氧化作用如图 4.2-43 所示。丁腈橡胶的耐臭氧化能力较差，所以必须使用抗臭氧化剂，但应注意一般适用于天然橡胶、丁苯橡胶的抗臭氧剂，对丁腈橡胶都不是那样有效。因此提高抗臭氧化作用的有效途径，是采用与聚氯乙烯树脂并用的办法，可明显提高抗臭氧化能力。热量对促进丁腈橡胶的氧化过程比天然橡胶缓慢，丙烯腈含量对热氧老化作用有不同影响，如图 4.2-44 所示。

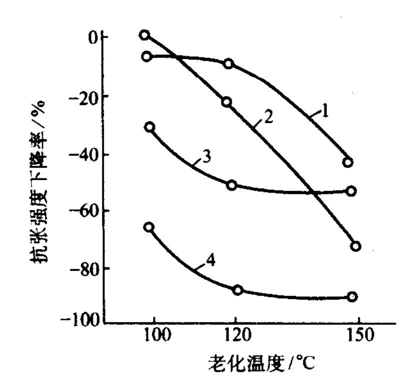


图 4.2-43 各种橡胶耐热氧老化性能
1—丁腈橡胶；2—氯丁橡胶；3—丁苯橡胶；4—天然橡胶

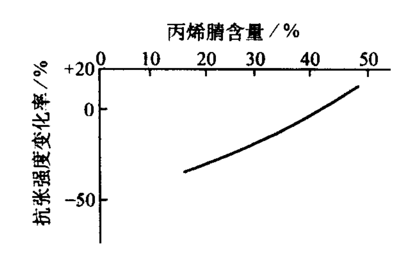


图 4.2-44 丙烯腈含量与丁腈橡耐胶耐热氧老化性能的关系

丁腈橡胶耐紫外线的辐射作用比天然橡胶稳定，但不如氯丁橡胶。采用与聚氯乙烯或氯丁橡胶并用，可提高耐日光老化性能。

丁腈橡胶的耐臭氧性能不好，一般均加耐臭氧剂使之改善，但制品在使用中接触油类易将耐臭氧剂抽出，而失去耐臭氧作用。与聚氯乙烯并用效果显著。

6.2.6 加工性质

总体上讲，丁腈橡胶易于加工，但由于 ACN 单元会使硫黄溶解度下降，所以混炼时硫黄应先加为宜。另外丁腈橡胶的自黏性较低，混炼生热量较大，包辊性不够好，加工中应予注意。

表 4.2-262 给出了丙烯腈含量对丁腈橡胶性能的影响，丁腈橡胶的物理和化学性质取决于丙烯腈链节的含量。通用性丙烯腈含量在 15% ~ 50% 之间，若丙烯腈含量增加到 60% 以上，则变硬，与皮革类似而不再具有橡胶的性能。

表 4.2-262 丙烯腈含量对丁腈橡胶性能的影响

丙烯腈含量增加	丙烯腈含量降低
1) 耐油性提高	1) 耐低温性能提高，随温度变化硬度变化小
2) 抗张强度、定伸强度及硬度提高	2) 弹性增加
3) 耐磨性提高	3) 与软化剂、增塑剂相容性增加
4) 耐水性增加，气透性减小	4) 在非极性溶剂中的溶解度提高
5) 与极性聚合物的亲和力增加	
6) 在极性溶剂中的溶解度增加	

随 ACN 含量的增大，丁腈橡胶极性增大，大分子链的柔性下降，分子间作用力增大，大分子链上双键减少，不饱和度下降，所以带来了一系列性能的变化，见表 4.2-261。表 4.2-263 进一步说明了 ACN 含量对丁腈橡胶性能的影响。

表 4.2-263 ACN 含量对性能的影响

ACN含量	性能																	
	耐热性	耐臭氧老化性	溶解度参数	玻璃化温度	耐油性	气密性	抗静电性	绝缘性	强度	耐磨性	密度	耐压缩永久变形性	常温硬度	弹性	低温柔性	自黏性	加工生热量	包辊性
增加	提高	提高	上升	上升	提高	提高	提高	降低	提高	提高	增大	降低	增加	降低	降低	降低	增加	降低

6.3 用途

丁腈橡胶具有优越的耐油、耐溶剂、耐化学物质以及耐热等宝贵性能，因而成为被广泛使用的胶种之一。丁腈橡胶主要用以制造具有耐油、耐热性为前提的各种橡胶制品。例如胶管、密封垫圈、贮槽衬里、胶辊、飞机油箱衬里以及大型油囊等。由于丁腈橡胶有良好的耐热性，故也可用于制造运输热物料（温度在 140℃）的运输带等。采用与聚氯乙烯并用，还可制造耐火橡胶制品的覆盖层、电缆绝缘层、录音带以及人造革等。

丁腈橡胶最重要的用途是制造汽车零配件，由于其具有优越的性能，价格低廉，广泛用来制造耐油胶管和密封件（如耐油垫片、底盘油封、膜片等零部件）。日本在胶管及密封件中应用 NBR 占 NBR 总消耗量的 70%，制动胶管的包覆层中也使用 NBR，已经开发成功的改性丁腈橡胶具有良好的耐热性和耐臭氧性，在密封条、燃油胶管中获得广泛应用。

除汽车配件以外，丁腈橡胶还可用于生产耐油、耐热、耐低温橡胶制品，如模制品、挤出制品、海绵制品、石棉橡



胶制品、胶辊、耐油胶鞋大底、胶管、胶垫、胶带、电缆、胶黏剂、塑料改性、橡塑共混、电子电气用材料、建材、增塑剂、涂料、织物涂层、传送带、印刷、纺织、冶金工业用耐油胶辊、石油化工用橡胶板、摩擦材料等。

氯化聚醚改性丁腈橡胶具有较高的熔点（180℃），热稳定性好，具有良好的力学性能，介电性能，独特的耐老化，耐磨蚀性及在较宽温度范围内相当高的抗蠕变性。加入增塑剂后可大大改善它的低温性能，延长密封件的使用寿命，扩大使用范围，因此，开发改性丁腈橡胶的品种有利于丁腈橡胶向纵深发展。

总之，丁腈橡胶制品应用广泛，在各个工业领域中，几乎都不能离开丁腈橡胶制品。丁腈橡胶制品在各工业部门的应用例，如表 4.2-264 所示。

丁腈橡胶为了保持在这些用途上的地位，必须不断地发展新品种，才能有力地与新出现的氯醇橡胶或聚丙烯酸酯橡胶相抗衡，可以预料丁腈橡胶经过不断改良性质，将有更大的发展。

表 4.2-264　丁腈橡胶制品在各种工业中的应用例

各种工业 应用例	一般 工业	汽车 工业	航空 工业	化学 工业	食品 工业	机械 工业	石油 工业	印刷 工业	造船 工业	纤维 工业	铁路
研磨砥石	○	○	○			○	○		○		
人造革	○	○	○						○		
制动器、扩管器、衬垫	○	○	○			○	○				
胶黏剂	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○
布料挂胶及浸胶	○	○	○	○	○	○			○	○	○
浸胶及挂胶纸	○	○	○		○	○	○		○		
运输带	○	○		○	○	○				○	○
隔膜、阀及调节器	○	○	○	○		○	○		○		
电线外包皮	○	○	○	○			○		○		
挠性联轴节	○	○	○	○		○	○		○		
燃料储槽及除冰器	○		○				○				
垫圈、垫片、密封圈	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
丁腈硬质胶	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
靴底（底板及鞋跟）	○	○	○	○			○		○		○
胶管（冷介质及水）	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
耐压胶管	○	○	○			○	○			○	○
耐油胶管	○	○	○	○		○	○		○		○
家庭及厨房用品	○		○	○	○				○	○	○
工业手套、围裙	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
填条、垫圈		○	○						○		○
坐垫及床材料	○	○	○	○	○				○	○	○
弹簧垫、衬套	○	○	○			○	○		○	○	○
压力板模填塞		○	○			○					○
印刷胶辊、板								○			
工业胶辊	○				○			○		○	
平顶窄胶条	○	○	○	○		○	○		○		○
耐油海绵	○	○	○	○	○	○		○			○
纺织胶辊、围带等										○	
传动带		○	○	○						○	
防震制品	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○

丁腈橡胶广泛用于工业的各个部门，由于其具有优良的耐油性能和耐非极性溶剂的性能，在各种耐油的场合被大量使用。其他还有作为 PVC 改性剂及与 PVC 并用作阻燃制品，与酚醛并用作结构胶黏剂，做抗静电性能好的橡胶制品等。

丁腈橡胶的消耗量约占合成橡胶总量的 3%。其制品分布如表 4.2-265 所示。



表 4.2-265 丁腈橡胶的制品分布情况

用途	消耗量/%	用途	消耗量/%
橡胶制品和石棉制品	80.0~82.0	增塑剂	0.7~0.9
制鞋工业	8.0~11.0	建筑材料	0.6~0.8
胶黏剂	2.5~3.0	涂料	0.4~0.5
塑料	1.0~1.5	其他	2.5~3.0
电线电缆绝缘材料	0.8~1.0		

1）胶管制品及阻燃运输带　NBR 最大的消费是生产耐油胶管制品以及阻燃运输带，消费量约占 NBR 总消费量的50%，氟橡胶和 NBR 复合可制耐汽油渗透性好的胶管。采用具有尼龙夹层的 NBR 和氯化丁基胶（CIIR）的内外层结构，可生产能防止氟里昂气体从胶管壁中渗出的新型胶管；采用 HNBR 为内层胶，尼龙 66 为补强层，外层采用 CSM 制成的汽车用动力转向管，在 120℃可承受脉冲次数 400 万次。此外 NBR 还是汽车用无级变速胶带，汽车用齿轮带，汽车和飞机燃料管等理想材料。我国几乎所有的胶管厂和杂品厂都数量不等地使用 NBR。

2）密封制品　NBR 第二大应用领域是密封制品，广泛用于航天器件、液化石油气管道、变压器、气缸盖垫片、轿车 O 形密封圈等方面。其中汽车用密封件约占密封制品总消费量的 50%。

3）电线电缆　目前，我国每年用于电线电缆制品的 NBR 约为 1 000 t。

4）与其他材料共混　利用动态硫化技术和增容技术，可制得 NBR/PP、NBR/PS、NBR/PA、NBR/PVC、NBR/CSM、NBR/ACR、NBR/BR、NBR/EPDM 等共混物合金，此类新型材料具有较好的市场前景。

NBR/PVC 是 1985 年日本 Zeon 公司实现工业化的。NBR/PVC 可采用挤出、注塑、压出等加工方法成形，其物性与热固性 NBR 相当，具有硬度低、弹性高、永久变形小、高温下耐油、耐老化、耐臭氧、耐化学药品的特点，同时废边角余料易回收利用，加工费用可节约 20%~30%，产品可广泛用于汽车雨刮器、波纹管、胶管、电线电缆护套、弹性膜、垫件、缓冲件、密封件等，特别适用于对耐热和耐油性要求苛刻的环境。在国内，因 EPDM/PP 热塑性弹性体价格较高，NBR/PVC 仍是其在电线电缆中的替代品。同时也用于制造浅色模压胶辊，性能优良的仿革底，耐油透明鞋底，耐油类橡塑管件，NP 型麻纺皮辊。NBR/尼龙可大幅度提高硫化胶硬度、模量、耐油性。采用 NBR/CSM、NBR/NR 可代替部分 NBR，具有明显经济效益。

5）胶黏剂　NBR 胶黏剂是结构胶黏剂中的重要品种，广泛应用于航空、航天、汽车工业等领域。上海橡胶制品研究所研制成功的 JX-09、JX-10、JX-12 等结构胶黏剂已广泛用于航空、航天、电子机械等领域，目前研制的汽车刹车片胶黏剂已通过 250℃等级的台架试验，NBR 胶黏剂在密封圈粘接、潜水装备、飞机修复、运输带粘接等方面已获得了良好的使用效果。

6）其他方面　NBR 还用于制耐油胶板、印刷胶辊、煤矿阻燃液压胶管、油箱、油罐、盛油容器、耐油胶鞋等。

6.4 改性

6.4.1 丁腈橡胶的并用

为了改善加工性能和使用性能，丁腈橡胶常与天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、酚醛树脂、聚氯乙烯等并用，现分述如下。

1）与天然橡胶并用　丁腈橡胶虽是极性橡胶，但与天然橡胶同为不饱和橡胶，且使用的硫化体系相同，故丁腈橡胶易与天然橡胶并用。但同时丁腈橡胶属于极性橡胶，而天然橡胶的极性很弱，因此丙烯腈含量越低和天然橡胶并用越好，能够改善丁腈橡胶的加工性能，但并用量不能过多。

低丙烯腈含量的丁腈橡胶配用 15 份以下天然橡胶能提高丁腈橡胶的黏度，使抗张强度略有上升，低温性能也有改善，但耐油性随天然橡胶用量增加而降低。普通的丁腈橡胶当加入 10%~20%天然橡胶时，胶料的加工及成形工艺性能得到改善，而硫化胶的强度不受损失，低温性能变好，但耐油性随天然橡胶用量增加而降低。当天然橡胶用量超过 20 份时各种性能都有明显下降。

2）与丁苯橡胶并用　丁腈橡胶与丁苯橡胶互容性比较好，并用后对胶料性能影响不大，而耐寒性提高，成本降低，唯耐油性能有所降低。考虑到耐油性的需要，丁苯橡胶用量不宜过大，一般在 20 份左右。并用后，能提高硫化胶抗张强度、定伸强度和硬度，降低脆性温度。随丁苯橡胶用量的增加，耐油性降低，而门尼黏度增大，使压延操作困难。为减少并用硫化胶的耐油性损失，一般采用高结合丙烯腈量的丁腈橡胶，而丁苯橡胶的用量则在 20 份左右为好。

3）与氯丁橡胶并用　丁腈橡胶与氯丁橡胶均为极性橡胶，互容性好，并用后能改善丁腈橡胶的耐臭氧及天候老化性能，但低温性能及耐油性降低。并用胶料若硫化体系选择得当，对物理性能影响不大，可提高耐老化性能，降低门尼黏度，但低温性能和耐油性能降低。少量的丁腈橡胶掺于氯丁橡胶中使用在配方中多见，详细情况可参阅氯丁橡胶一章。

少量丁腈橡胶与氯丁橡胶并用，可改善氯丁橡胶的粘辊现象，便于压延和压出操作，既保持氯丁橡胶的耐天候性，又改善其耐油性，可制造暴露于室外的耐油制品、三角带的压缩层和伸张层胶料等。注意选择适宜的硫化体系。当丁腈橡胶并用量少时，除保持标准氯丁橡胶的硫化体系外，要增添噻唑类促进剂，若并用量大于 50%，则要加入秋兰姆促进剂。

4）与顺丁橡胶并用　丁腈橡胶与顺丁橡胶并用可以提高它的耐旱性及耐磨性，但耐老化性和耐油性随之降低。当要求耐油性不高时，可并用高于 20 份的顺丁橡胶。丁腈橡胶与顺丁橡胶并用时，先各自混炼，再进行掺和比较好，能改善低温性能。随顺丁橡胶并用量的增加，抗张强度、伸长率、300%定伸强度略有提高，脆性温度在掺用 20 份顺丁橡胶时下降约 4℃，老化性能和耐油性能也随之降低。

5）与酚醛树脂并用　丁腈橡胶与酚醛树脂并用，能显著提高制品的抗张强度、撕裂强度、硬度、耐磨性和耐油性等，压缩变形也较小。并用胶性能随丁腈橡胶丙烯腈含量的增加而提高，如用高丙烯腈含量的丁腈橡胶和酚醛树脂并拥有更高的物理力学性能。

并用时，最好使用未交联的细粉状酚醛树脂，有利于混合，并能改善丁腈橡胶的黏合性能。酚醛树脂用量视产品性能而定。另外，丁腈橡胶可做酚醛树脂的增塑剂，改善树脂的性能。

丁腈橡胶和酚醛树脂并用还可做黏合剂，对金属、非金属（如皮革、木材、纤维板）都有很好的黏合性能。

6）与聚氯乙烯（PVC）并用　与 PVC 并用是对 NBR 改性的一种方法。NBR 可以任何比例与 PVC 并用，以改善其耐候、耐臭氧性能。由并用胶制造的耐油胶管和胶带等除了



耐臭氧老化外，还具有优异的耐溶剂龟裂性、耐汽油透过性和耐酸性。如前所述，NBR 的 SP 值随 NBR 丙烯腈含量增加而增大，因此 NBR 与 PVC 的相溶性也随 NBR 丙烯腈含量的变化而有差异。PVC 的 SP 值为 9.4～10.8，与中高丙烯腈含量的 NBR 的相溶性好。NBR 与 PVC 并用，其优点是可改善耐臭氧、耐油、耐磨耗、耐燃、耐化学品性能以及加工性能和未硫化胶强度等性能；缺点是耐寒、耐热性及压缩永久变形变差。

丁腈橡胶与聚氯乙烯并用有胶乳共沉法和机械混合法二种。机械混合法又分高温（150℃以上）、中温（80～90℃）和低温（40～60℃）混合法。为了使胶料与聚氯乙烯混合均匀，以提高胶料的强伸性能、耐油性、耐磨性、电绝缘性、耐水性、特别是耐臭氧老化性，一般多采用简便的高温机械混合法。此法是在开炼机上，先将聚氯乙烯塑化，再加入丁腈橡胶使之混合均匀。

机械混合法可按制品使用要求随意调整丁腈橡胶（以丙烯腈含量 30% 的冷聚丁腈橡胶为好）与聚氯乙烯的配比，一般配比为 70:30、60:40、50:50，市场上已有商品出售。

并用胶料的硫化体系可用丁腈橡胶硫化体系。补强填充剂可用粒子较大的热裂、半补强炭黑，其次用陶土、碳酸钙。增塑剂可用酯类的磷酸三甲苯酯、苯二甲酸二辛酯、己二酸二辛酯等，用量为 10～30 份，高时可达 100 份。一般还需加入防老剂、耐燃剂。

7）与三元乙丙橡胶并用　丁腈橡胶与三元乙丙橡胶并用（30 份），可提高并用胶料的耐天候性和耐热性，硫化胶的物理力学性能、耐热性、耐臭氧性、耐油性都与氯丁橡胶相当或稍优。但由于两种橡胶的极性和不饱和度相差悬殊，唯使其共硫化，需注意选择硫化促进剂的品种、用量和共混方法。0.3 份硫黄与促进剂 CZ 和 TRA 各 1.5 份的硫化体系可制得综合性能较好的胶料。

8）与氯化丁基橡胶并用　并用胶既具有丁腈橡胶的耐油性，又具有氯化丁基橡胶的耐热、耐老化、耐腐蚀性能，还有较好的物理力学性能，适于制造耐油、耐天候的橡胶制品。当丁腈橡胶与氯化丁基橡胶以 50:50 或 25:75 并用时，可采用酚醛树脂（5～7 份）与硫黄并用硫化体系共硫化。

9）与氯磺化聚乙烯并用　用氯磺化聚乙烯部分并用以代替丁腈橡胶时，虽胶料耐油性有下降，却可改善艳色胶料的耐臭氧性、耐天候性以及老化时的变色性等。可用于制造耐油、耐天候性的胶布、食品输送带、农用胶管覆盖胶等。并用胶可用硫化剂 DCP 和四硫化双五次甲基秋兰姆并用体系共硫化。

10）与氟橡胶并用　中低结合丙烯腈量丁腈橡胶并用 25%以下的 26 型氟橡胶，可提高胶料的耐热、耐油性能。并用胶需用八官能团的丙烯酸酯齐聚体（5～20 份）作硫化胶，用硫化剂 DCP 或辐射方法引发齐聚体聚合，制得的硫化胶的耐热、耐油性优于高结合丙烯腈量的丁腈橡胶。将偏氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚氟橡胶与低结合丙烯腈量丁腈橡胶以 30:70 的比例并用，以硫化剂 DCP 和甲基丙烯酸镁作共硫化剂，则可制得既耐寒又耐高温石油基油品的橡胶。

6.4.2　特殊的丁腈橡胶

由于石油工业、汽车工业的发展对橡胶的耐油性能提出了更加苛刻的要求，使得一般丁腈橡胶性能不能很好地满足使用要求，所以人们在丁腈橡胶的改性方面作了一些研究。现已商品化生产的有完全氢化丁腈橡胶（HNBR）、不完全氢化丁腈橡胶（HSNBR）、羧基丁腈橡胶（XNBR）、键合型丁腈橡胶（AONBR）及热塑性丁腈橡胶。此外尚有粉末丁腈橡胶、液体丁腈橡胶等。

（1）氢化丁腈橡胶

氢化丁腈橡胶（hydrogenated nitrile rubber）是将冷却的乳聚丁腈橡胶粉碎，溶解于适当的溶剂，在钯催化剂存在下，进行选择性加氢反应而成的新型高聚物弹性体。其分子结构为：

$$\mathrm{-\!\!\left(CH_2-CH_2\right)\!\!\left(CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\right)\!\!\left(CH{=}CH\right)\!\!-}$$

氢化丁腈橡胶是由丙烯腈基团、碳碳饱和单键及少量的碳碳双键组成。饱和的碳碳单键赋予氢化丁腈聚合物以优异的弹性、耐热性、耐老化性、耐臭氧性及耐寒性；而丙烯腈基团可提供耐油性、耐特种燃料及高强度，最重要的是由于少量碳碳双键的存在，使聚合物具有可硫化性，加氢反应的关键是控制丙烯腈不要被氢化加成，仅仅使丁二烯上的双键被氢化。

氢化丁腈橡胶自 1984 年由德国拜耳（Bay-er）公司和日本瑞翁（Zeon）公司开发生产以来，加拿大宝蓝山（Polysar）公司等也在关注氢化丁腈橡胶的研究和开发。我国吉林化学工业公司研究院和兰州化学工业公司也成功地研制出氢化丁腈橡胶，并已少量生产。具有代表性的 HNBR 的制备方法有两种，即丙烯腈-乙烯共聚法和 NBR 双键选择氢化法。前者由于乙烯和丙烯腈竞聚率相差悬殊，共聚反应条件十分苛刻，且产物支链和凝胶质量分数高，强度及加工性差，工业化可能性不大。后者在保持原有 NBR 性能的同时，又改善了耐老化性、耐热性等，因而得到广泛发展。该法可通过调节丙烯腈质量分数、相对分子质量及氢化度，制造出各种合乎要求的 HNBR。

氢化丁腈橡胶的一般性能近似于丁腈橡胶，但它更耐热、耐石油工业工作条件，它填补了 FPM 与丁腈橡胶之间的空白，性能见表 4.2-266。由表可知，HSNBR 的耐酸性油类性能及耐老化性能远优于一般的丁腈橡胶。

表 4.2-266　不完全氢化的丁腈橡胶与标准丁腈橡胶性能对比

项目		1	2
配方/份	HSNBR（45% ACN，ML_{1+4}100℃ 80）	100.0	—
	NBR（41% ACN，ML_{1+4}100℃ 75）	—	100.0
	2-硫醇基甲苯基咪唑锌盐	1.5	1.5
	取代二苯胺（Naugard 445）	1.5	1.5
	硬脂酸	0.5	0.5
	氧化锌	5.0	5.0
	炭黑 N330	50.0	60.0
	硫黄	0.5	1.5
	促进剂 TMTD	1.5	—
	促进剂 M	0.5	—
	促进剂 TMTM	—	0.2
	促进剂 TETD	1.0	—
	促进剂 DM	—	1.5
	增塑剂 DOP	—	5.0



续表 4.2-266

项目			1	2
性能	$ML_{1+4}^{100℃}$		99	112
	160℃下硫化曲线	t_5/min	3.1	2.5
		t_{90}/min	20.0	13.4
	硫化时间（160℃）/min		20.0	20.0
	150℃下二段硫化/h		4.0	—
	硬度（邵氏 A）		84	84
	拉伸强度/MPa		28.3	29.1
	200%定伸应力/MPa		19.5	22.7
	扯断伸长率/%		310	270
	酸气中 150℃、168 h 老化（H_2S 4.8%，CO_2 20%，CH_4 75.2%）	拉伸强度变化率/%	-7	-84
		扯断伸长率变化率/%	-55	-98
		硬度变化(邵氏 A)	-7	-8
	酸性液体中 150℃、168 h 老化（柴油 95%，H2O 4%，NACE 胺 B/%）	拉伸强度变化率/%	-29	-87
		扯断伸长率变化率/%	-55	-92
		硬度变化（邵氏 A）	-9	-2

丁腈橡胶是具有优良力学性能的耐油橡胶，但由于其中含有大量双键，导致不耐热、不耐氧等诸多缺陷，使其应用受到限制，而通过对双键的选择性加氢制备氢化丁腈橡胶，则在保留 NBR 原有性能的基础上，又极大地提高了橡胶的耐热性、抗氧性及耐磨性、耐化学品等性能，成为具有优异综合性能的耐油胶种。

在 NBR 氢化过程中，丁二烯单元的分子结构发生变化，耐寒性变差，为了提高 HNBR 在低温领域的可靠性，日本 Zeon 公司以各种分子结构的模拟为基础，使聚合物结构达到最佳化，于 1991 年开发了耐寒性改良的 HNBR3110 和 4110，目前日本国内的需求量是 500 t/a，加上美国和欧洲，全球需求量约为 1 000 t/a。

耐寒性改良 Zetpol（HNBR 的商品明）的 TR10 值可突破 -35℃ ~ -40℃（见表 4.2-267），耐热性优异。

另外，采用橡塑共混技术将 HNBR 与聚氯乙烯（PVC）、EVA 等掺混，不仅改善了 PVC、EVA 的韧性，同时也拓展了 HNBR 的应用领域。

表 4.2-267　Zetpol 的性能

项目	3110	4110	2010
结合丙烯腈含量/%	25	17	36
碘值/mg·（100 mg）$^{-1}$	15	15	11
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	95	90	85
TR 试验 TR10/ ℃	-30	-35	-25
扭矩试验 T10/℃	-30	-35	-27
玻璃化温度 T_g/ ℃	-35	-45	-29
低温压缩永久变形（30℃、22 h）/%	60	57	100
低温拉伸试验（-30℃）			
T_B/MPa	36.4	30.6	①
E_B/%	190	190	①
M_{100}/ MPa	22.0	24.2	①
古德里奇屈挠试验机 HBU/ ℃	17	20	30
纯橡胶硬度（邵氏 A）	47	45	52

① 折损，不能测定

氢化丁腈橡胶主要用于汽车工业，其次是石油工业。HNBR 可以制造各种类型的液压胶管，空调器软管，功率助推控制系统胶管，动力转向装置软管，冷却和燃油管；轴承、水泵油封；汽缸头罩、冷却泵及发动机用密封件、各种保护层、燃油泵膜片等。在石油工业上，HNBR 主要用于制造钻管保护器、螺杆泵、螺杆钻、石油封隔器、油封、垫片、泥浆泵活塞、海洋石油钻井平台配套软管等。HNBR 还可用于电站电缆绝缘层、地质试探电极，原子能反应堆及设备用密封件，航空航天特殊系统用密封件。

（2）液体丁腈橡胶

液体丁腈橡胶目前有两种类型，一类是低分子量的丁二烯-丙烯腈共聚物，另一类是低分子量的含有端基的液体丁腈橡胶。

液体丁腈橡胶的用途是做固体丁腈橡胶的增塑剂。它和任何丁腈橡胶都能完全互溶，因此用量不受限制。在用于耐油的制品中，这种增塑剂不会被油介质抽出而影响制品的性能。另外，液体丁腈橡胶还可以配制胶黏剂。

低分子量的含有端基的液体丁腈橡胶有含羧基和含硫醇基的两种。含羧端基的液体丁腈橡胶分子式如下所示

$$\mathrm{HOOC}\left[\!\left(\mathrm{CH_2CH{=}CHCH_2}\right)_x\!\left(\mathrm{CH-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}}\right)_y\right]_z\mathrm{COOH}$$

适用于羧端基液体丁腈橡胶的硫化剂有环氧树脂-胺、缩聚树脂与氧化锌、偶氮亚胺及碳二亚胺等。这种丁腈橡胶适用于做黏结剂或改性树脂之用。含硫醇端基的液体丁腈橡胶分子式为：

$$\mathrm{HS}\left[\!\left(\mathrm{CH_2CH{=}CHCH_2}\right)_x\!\left(\mathrm{CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}}\right)_y\right]_z\mathrm{SH}$$

所用硫化剂有环氧树脂-胺、聚酰胺-环氧、二氧化铅和过氧化锌、叔丁基过苯甲酰及氯化铁等。这种丁腈橡胶可以用来浇注制品及用作胶黏剂等。两种液体丁腈橡胶物理性能如表 4.2-268 所示。

表 4.2-268　两种液体丁腈橡胶物理性能比较

项目	抗张强度/MPa	伸长率/%
羧端基液体丁腈橡胶	10.68	400
硫醇端基液体丁腈橡胶	7.84	290



(3) 部分交联丁腈橡胶

这种丁腈橡胶是丁二烯、丙烯腈和第三单体而乙烯基苯三元共聚物，可做通用型丁腈橡胶的加工助剂用。它本身物理性能较差。在作加工助剂使用时（最高用量不超过生胶用量的50%），能改善混炼和压延、压出工艺性能，使胶料收缩小、压出速度快，但是用量过多时影响胶料的物理力学性能。这种丁腈橡胶有不同的丙烯腈含量和不同的门尼黏度（门尼黏度高的较多）。

(4) 羧基丁腈橡胶

羧基丁腈橡胶是丁二烯、丙烯腈和丙烯酸三元共聚物。这种丁腈橡胶又称为高强度性，因为其物理力学性能特好，同时也有较好的黏合性。

羧基丁腈橡胶可用硫黄硫化，也可用多价金属如锌、钙、铅、镍、锰、锡的氧化物或氢氧化物硫化。用碱土金属氧化物硫化时，应加入乙二醇多羟基化合物，以促进硫化速度。二胺类化合物作硫化剂和氧化锌并用的胶料硫化速度很快，易焦烧。总的来说，羧基丁腈橡胶焦烧性能稍差，压缩变形比较大。

羧基丁腈橡胶与酚醛树脂并用，能制得抗张强度为30 MPa的胶料，其抗撕裂强度达到50 kgf/cm^2，并有很好的耐油性。

(5) 粉末丁腈橡胶

粉末丁腈橡胶（PNBR）是NBR的一个特殊品牌。它与块状NBR的最大区别就在于粒径的不同，其制造的关键是成粉技术。它有着优异的性能和广阔的应用前景。PNBR可以分为非交联型、半（部分）交联型及交联型。它们的粒径在10 mm以下。

1）非交联型PNBR　经粉碎成粉后用有机或无机隔离剂隔离。大体上是以块状胶和以胶乳或橡胶溶液为原料加工而成。以前者为简单，后者为经济。主要有机械粉碎、喷雾干燥、胶浆凝聚及化学反应等方法生产。

20世纪60年代以前，PNBR在我国还是空白，少量使用只能靠进口，自70年代开始，生产以木薯淀粉黄原酸酯包覆的PNBR。当然也有用机械方法生产的。PNBR与块状的NBR相比PNBR配合极其容易，与树脂的相容性相当好，易混炼，效率高而能耗低，在溶剂中溶解得快。在胶料中加入15%～20%的PNBR做压延挤出制品时，速度快、收缩小、尺寸稳定性高，制品表面光滑平整。

2）半交联型PNBR　兰化公司曾于1997年采用复合乳化剂高温共聚技术开发成功了品质可与美国固特异公司的ChemigumP8型PNBR相媲美的半交联型NBR 40胶浆，并工业化生产。也有用丙烯腈、丁二烯和二乙烯基苯三元共聚物的，由于第三单体的引入而生产出半交联型PNBR。

其加工性能优异，但物理性能较差，可作为某些材料的不抽出的加工助剂。与极性树脂并用时，使树脂具有类似橡胶的手感，改善了耐冲击性、屈挠性、耐寒性，降低了温度对加工时流动性的影响，尤其是能有效地防止高温下急剧的软化，提高了在真空成形时的挺性，降低制品的热收缩性，防止由于增塑剂的迁移，抽出而加速制品的老化。

3）交联型PNBR　可以采用将相应的胶料用硫化罐交联后，再用开炼机粉碎的方法生产，此法简单容易掌握，已在青岛开发成功。另据介绍，兰化公司于1994年采用凝聚法成功地开发出了交联型PNBR，并形成了年产200 t的生产能力。此法的优点就在于简单易行、操作方便、能耗低、杂质少、含胶率高等，优于国外通常用的喷雾干燥法、冷冻粉碎法等。

与非交联、半交联型有相似之处，可作为不迁移、非抽出的增塑剂，提高压延、压出速度，表面质量、尺寸稳定性、挺性好，降低收缩率，提高制品的柔软性、弹性、耐磨性、耐压缩永久变形性、耐油性、化学稳定性、耐热性、耐老化性、抗紫外线性及电性能，使制品的使用寿命大为延长。

粉末丁腈橡胶广泛用于PVC制品的改型，可用来制门窗密封条、电话电缆线护套、皮圈、高档旅游鞋底、冷弯管等。其改性效果优于氯化聚乙烯等改性剂，可大大提高PVC制品的弹性、抗撕性、耐寒性、耐增塑剂迁移性，并可降低收缩率，提高制品尺寸稳定性。

(6) 氯化聚醚丁腈橡胶

我国早在20世纪70年代初就研制了氯化聚醚丁腈橡胶（PNBR）这一特种合成橡胶，并少量应用于航空航天领域，但因工业化技术不成熟，故一直未能规模生产。近年来，黑龙江鸡西恒立工程塑料厂总结以往经验，成功开发并批量生产了综合性能优异的PNBR18、PNBR26和PNBR40三个品种。

1）PNBR的性能特点　①它是由丁腈橡胶经氯化聚醚（CPS）接枝改性，使丁腈橡胶分子的双键饱和而成的，因此具有了与氢化丁腈橡胶（HNBR）相似的功能，其耐油、耐腐蚀、耐热（耐高温硫化氢和氧化汽油等）性能，可与HN-BR相媲美。②CPS的耐腐蚀性能仅次于聚四氟乙烯，故PN-BR耐有添加剂的功能性燃油、工业用油及各类化学药品的性能特好，且CPS链段与NBR中的-CN基团有平衡加合效果，故PNBR对脂肪烃、芳香烃均有良好的抗耐性。③CPS链段使PNBR具有良好的耐磨、耐臭氧及抗辐射性能。④PN-BR中的CPS链段在120～180℃时处于皮革态，在这一温度区间的NBR成为PNBR中具有特高黏度的“增塑剂”，使得处于高温状态下的PNBR具有良好的弹性和密封性。⑤CPS链段中的-CH_2Cl基团可以硫化，使PNBR在高温条件下的压缩永久变形变小。

2）PNBR的配合　PNBR的配合与NBR相似：①硫化体系可用有机过氧化物，如DCP（学名过氧化二异丙苯）、DB-PMH〔2，5-双（叔丁基过氧基）-2，5-二甲基己烷〕、TAC（氰尿酸三烯丙酯）等，也可用硫黄。②补强体系可采用炭黑、白炭黑和无机填料等，但一般以炭黑为主，或多种补强剂并用。③防老化体系因PNBR耐老化性能良好，一般可不用；但为了进一步提高其耐老化性能，也可适当采用，如AH（3-羟基丁醛-*d*-萘胺）等。④增塑体系一般以用酯类增塑剂为主，如癸二酸二辛酯，能提高PNBR的耐低温性能。PNBR的包辊等加工工艺性能良好。

3）PNBR的应用　我国对PNBR的开发应用早于国外的HNBR，20世纪70年代初就已开始少量用于特种密封制品，并取得十分满意的效果。近年来，由于PNBR批量化生产能力的形成，为国内橡胶行业提供了一种物美价廉（价格低于氢化丁腈橡胶）且具多种特性的特种橡胶，已被一些厂家选用于制作耐170～180℃导热油的动密封、往复油封、汽车和摩托车发动机油封、衬垫和溴化锂制冷剂等的密封中；在解决困扰多年的矿用粉碎机密封难题方面，也取得了满意的效果。相信随着PNBR的生产技术日益完善，它在汽车、造船、石油工业等领域中的应用将愈来愈广泛。

6.5 配方

丁腈橡胶的配方和所用的配合剂基本上和天然橡胶、丁苯橡胶相似。

6.5.1 基本配方

(1) 硫化体系

丁腈橡胶主要用硫黄硫化体系，在特殊场合也用无硫体系、过氧化物或树脂等。丙烯腈含量愈高，硫化速度愈快，在配方设计中应予以考虑。

1）硫黄-促进剂硫化体系　丁腈橡胶硫化胶的性能除受硫黄用量的影响外，在很大程度上取决于促进剂的种类和用



量。硫黄用量随生胶中结合丙烯腈量的增高而可适当减少，低结合丙烯腈量的丁腈橡胶配合中的硫黄用量一般要比中结合丙烯腈量的多0.25~0.5份。天然橡胶用的促进剂均可用于丁腈橡胶。最常用的促进剂有噻唑类、次磺酰胺类及秋兰姆类等。常用的硫黄-促进剂体系是硫黄为1.5份，促进剂DM或CZ为1~2份，硫化速度较快，硫化胶的性能较好。以促进剂TMTD为第二促进剂（0.2~0.5份），能提高定伸应力。硫黄-促进剂硫化体系的特点是所得硫化胶的拉伸强度、定伸应力及撕裂强度高，耐疲劳性能好，但耐老化性能差，压缩永久变形大。

硫黄配用促进剂CZ硫化体系的胶料不易焦烧，比硫黄配用促进剂DM体系的耐老化性能好，压缩变形小。硫黄用量1.5份时，CZ用0.5~1.0份为宜。

硫黄配用促进剂TMTM硫化体系的胶料能得到很好的物理力学性能，如硫黄用1份、TMTM用0.6份的胶料，其抗张强度、定伸强度高，变形小。当TMTM用量增加，永久变形相应减小。

2）低硫化体系　通常是由少量（0.1~0.5份）硫黄和促进剂TMTD（2.5~3.0份）组成。其硫化胶具有良好的物理性能、耐热性和低压缩永久变形值，其缺点是胶料易喷霜，易焦烧。可采用与噻唑类或次磺酰胺类促进剂并用（如DM或CZ），或以其他秋兰姆类促进剂代替TMTD或与之并用来加以克服。

3）无硫硫化体系　采用硫给予体作为硫化剂。最常用的硫给予体是秋兰姆多硫化物或吗啉类多硫化物。由于硫化胶的交联结构以单硫键占优势，所以硫化胶的耐热老化性能高。由硫给予体DTDM、TMTD与促进剂DM或CZ组成的有效硫化体系，同样可获得优良耐热性和低压缩永久变形的硫化胶。调节三者之间的配比，则可获得综合性能较理想的胶料。该类体系以TMTD为主要硫化剂。TMTD用量大时，使制品有喷雾之虞，掺用部分促进剂CZ等能消除这种现象。一般TMTD的用量在3.5份左右。而TMTD2.5份配有硫黄0.2~0.3份时制品的物理力学性能也比较好。

4）过氧化物硫化　不是特殊产品一般不采用过氧化物硫化。经常用的过氧化物是二枯基过氧化物，用量在4份左右（含量40%），可用氧化锌做活性剂，硫化时间比较长，硫化胶的物理性能基本上和加TMTD硫化胶的物理性能相似，只有耐老化性能及定伸强度稍高一些。此外还有2，5-双（叔丁基过氧）-2，5-二甲基己烷，并常配用氰尿酸三烯丙酯、三丙烯酰缩甲醛、苯双马来酰亚胺等提高硫化的交联度。

用过氧化物硫化的丁腈橡胶硫化胶具有优良的耐高温低温、耐油、抗压缩永久变形等综合性能，特别是高温（135~150℃）下的压缩永久变形低于其他硫化体系的硫化胶，而且不存在喷霜及焦烧问题，胶料储存稳定性好。

丁腈橡胶硫化用的过氧化物还有过氧化二异丙苯（DCP）、过氧化铅等，尤以前者使用为多，其用量一般为1.25~2份。过氧化物硫化的共同缺点是硫化时间长，硫化胶的抗撕裂性能差，扯断伸长率低。由于受到工艺条件的限制，加工不安全，价格较贵，所以不是特殊要求的产品一般不采用过氧化物硫化。

为改善过氧化物硫化胶的性能，可将过氧化物与少量硫磺或含硫化合物并用；或采用诸如不饱和酸盐、丙烯酸酯齐聚体、*N*，*N′*-间亚苯基双马来酰亚胺、三烯丙基三异氰尿酸酯、丙烯酰胺等助硫化剂，借以提高过氧化物的交联效率和硫化胶的交联密度，改变交联键类型，使部分碳碳交联键改变成由助硫化剂构成的横键。助硫化剂的用量一般为2~8份。

5）其他硫化体系　丁腈橡胶也可用树脂或变价金属氧化物硫化。树脂硫化最常用的是烷基酚醛树脂，制得的硫化胶耐热老化性能好。酚醛树脂作为丁腈橡胶的硫化剂时用量一般很大，可达几十份，需采用高温长时间硫化。若配用某些其他硫化剂如多元胺等可得到透明的制品。

变价金属氧化物有二氧化锰、五氧化二锑（钒）等，用量为5~10份，制得的硫化胶多次形变下的耐久性好。这类硫化体系的硫化速度慢，需高温长时间硫化，一般使用不多。

（2）防护体系

丁腈橡胶的耐大气老化及热氧老化性能优于天然橡胶，高结合丙烯腈量胶料的耐热氧老化性能更好，因其吸氧速度随结合丙烯腈量的增加而降低。丁腈橡胶对臭氧的作用不稳定，而对紫外线作用较天然橡胶稳定，但不如氯丁橡胶。配合时要加防老剂以提高胶料的防护能力。

根据不同的老化因素和性能要求，使用各类不同的防老剂单用或将之并用，一般用量为1.5~2.0份。在丁腈橡胶中适当掺用聚氯乙烯（掺用比3:1），能有效地提高其耐臭氧性。对高耐热氧老化丁腈橡胶胶料，可使用反应性防老剂，如NAPM［*N*-（4-苯氨基苯基）甲基丙烯酰胺］等，它们在混炼加工和硫化过程中既与橡胶分子进行化学结合，同时又保持其防老特性，因而它们具有高温下不挥发、在油中不抽出、不迁移，且不污染的优点，在较长时间内均有防护作用。

用于白色或浅色制品的非污染性防老剂以酚类衍生物的效果较好，例如防老剂2246、DOD及MBOD等。

最常用的有石蜡、防老剂甲（A）、丁（D）、4010、401NA、2246、MB和BLE等。4010NA用于防臭氧的制品，2246、MBBLE用于耐热制品，非污染防老剂的效果较差。它们的一般用量为1.5~2.0份，在不喷雾和影响物理力学性能情况下用量可达3~5份。石蜡用量为5份以上。使用防老剂时，应选择被油抽出最少为好。BLE被油抽出极少，且耐热性也很好，故可广泛应用。氯化石蜡和氧化锑用作防燃剂，前者用量为20~40份，后者用量为30~40份。

（3）补强填充体系

未经补强的丁腈橡胶强度低，加工时需加补强剂。炭黑是最常用的主要补强剂。槽法炭黑对胶料虽有较好的补强作用，但定伸应力及回弹性低，在油中的体积溶胀比炉法炭黑胶料者大，工艺性能也差。高耐磨炉黑胶料的抗压缩永久变形及耐老化性能优于槽黑而不如喷雾炭黑。采用喷雾炭黑的胶料工艺性好，硫化胶的定伸应力高，耐高温老化，耐介质性能稳定，压缩永久变形值低。半补强炉黑胶料的综合性能逊于喷雾炭黑胶料，工艺性及硫化胶的弹性好，一半多与其他炭黑并用。快压出炉黑胶料的初始黏度低，工艺性好，硫化胶的压缩永久变形与喷雾炭黑硫化胶接近。细粒子炭黑能提高胶料的强伸性能和耐磨性；槽法炭黑的胶料有较好的抗张强度、伸长率、耐撕裂性及耐磨性，而定伸强度、弹性和老化性能较差，在油中的溶胀体积比炉法炭黑的胶料要大；高耐磨炭黑的胶料定伸强度、老化性能和弹性较优；软质炭黑使胶料具有特别好的弹性，例如大量填充办补强炭黑即使用量到达100份也不降低胶料物理性能。槽法炭黑和高耐磨炭黑并用可取长补短。槽法炭黑用量为50份，高耐磨为50~60份，半补强为60~100份。

表4.2-269为炭黑种类和用量对NBR未硫化胶和硫化胶性能的影响。关于炭黑的补强效果，粒径小的抗拉强度、硬度、定伸应力大，耐磨耗性也优异，但回弹性小，未硫化胶的门尼黏度高；高结构炭黑的挤出收缩率小，门尼黏度高，定伸应力大。实际上，NBR的胶料配方很少使用1种炭黑，一般采取2~3种炭黑并用，或者与其他填充剂并用。再者，NBR的凝聚力大而且混炼时生热高，因此控制混炼温度十分重要。



表 4.2-269　炭黑种类和用量对 NBR 性能的影响

项目	用量质量份	混炼收缩率/%	门尼焦烧（149℃，大转子）			拉伸强度/MPa	伸长率/%	300%定伸应力/MPa	硬度（邵氏 A）	硫化胶（155℃,30 min)物性					热老化（120℃，70 h）试验			
			最低黏度	t_5/min.s	t_{35}/min.s					压缩永久变形（100℃、70 h）%	回弹性/%	屈挠龟裂（1万次)/mm	撕裂强度/10^4 N·m^{-1}	磨耗减量/mL·HP^{-1}	脆性温度/℃	伸长率变化率/%	硬度变化/度	对燃料油 B 的体积增加率/%
空白	0	-79	10.0	16.10	17.18	2.254	510	1.274	46	34	55	断裂	1.67	384	-39	-33	+4	41.7
中粒子热裂炉黑	50	-69	15.5	11.49	12.50	9.996	480	5.782	59	33	47	断裂	2.94	530	-31	-35	+6	34.6
	75	-51	19.7	10.43	11.06	11.07	500	8.722	66	32	43	断裂	2.59	500	-29	-76	+6	31.4
	100	-63	28.8	7.53	9.22	9.41	560	8.33	72	38	35	断裂	3.23	512	-27	-66	+7	28.1
半补强炉黑	25	-70	13.8	9.47	10.33	15.68	580	5.096	58	30	49	20.0	2.646	256	-38	-50	+5	38.3
	50	-60	21.2	7.16	8.55	17.64	450	13.23	67	28	43	断裂	4.41	236	-35	-44	+8	33.7
	75	-39	27.0	5.15	6.25	20.1	320	19.5	76	28	38	断裂	4.70	244	-34	-41	+5	30.1
快压出炉黑	25	-57	15.0	10.25	11.25	19.21	560	6.86	60	30	48	15.5	3.43	170	-42	-70	+8	38.5
	50	-41	26.5	7.10	8.20	24.6	430	18.1	71	29	40	20.1	4.41	140	-42	-56	+7	34.3
	75	-17	57.0	3.00	3.55	27.0	260	—	82	28	33	断裂	3.63	141	-36	-27	+4	29.8
高耐磨炉黑	25	-58	16.0	9.30	10.35	23.91	600	5.978	61	30	46	10.9	3.332	127	-38	-55	+6	38.1
	50	-37	30.0	6.00	6.50	29.6	430	19.6	72	29	37	断裂	4.70	93	-39	-60	+8	33.7
	75	-26	149.5	0.50	1.25	28.03	240	—	81	29	30	断裂	3.724	93	-39	-54	+6	29.1

在白色或浅色胶料中常用白炭黑、硬质陶土等做补强填充剂，而尤以沉淀白炭黑的应用最广，其硫化胶的强度和定伸应力仅次于硬质炭黑，还可以提高胶料的黏合性和耐热性。但与炭黑相比分散性差，硫化胶的动态性能较差。可采用硅烷偶联剂来提高增强作用，改善硫化胶的性能，如提高强度，降低压缩永久变形等。偶联剂的选择与硫化体系有关，用量为 0.5～1.0 份。

一些高分子材料，如热固性酚醛树脂、聚氯乙烯树脂、聚酰亚胺树脂、聚苯乙烯树脂等也可作为补强剂，使硫化胶具有良好的耐热老化性，且提高其硬度、抗拉强度和撕裂强度，改善其耐油和耐臭氧老化性能。

常用的补强填充剂对丁腈橡胶都有良好的作用。对低丙烯腈含量的丁腈胶料补强填充剂的用量应稍高一些，才能达到和高丙烯腈含量胶料相同的性能水平。

（4）增塑剂和加工助剂

丁腈橡胶中含有极性腈基，大分子间的内聚能较大，故黏度较高，加工工艺性能差。加入增塑剂、软化剂可降低其黏度、提高塑性、改善工艺性能以及硫化胶的低温性能等。

丁腈橡胶常用的是酯类增塑剂，如癸二酸二丁酯（DBS)、邻苯二甲酸二辛酯（DOP)、已二酸二丁酯（DBA）等。它们除有良好的增速作用外，还能明显改善硫化胶的弹性及耐旱性，但与油类接触时易被抽出而使耐寒性下降，弹性变差。为降低橡胶中增塑剂的挥发性、油抽出性及迁移性，近有采用聚合度较低聚酯类增塑剂者。它们有良好的耐热性、耐油性和非迁移性。而磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯等磷酸酯类增塑剂则能使硫化胶获得较好的强度性能。

丁腈橡胶的加工性能比较差，必须加入一些操作助剂才能改善工艺性能。常用的软化剂有液体丁腈橡胶、氯化石蜡、古马隆树脂、酚醛树脂等。这些软化剂不仅与丁腈橡胶有较好的相溶性，而且使制品的耐热、耐溶剂性能也较好，但弹性及抗压缩变形较差。古马隆树脂难被油类抽出，且能增加胶料的黏着性，但不能改善耐寒性。松焦油和古马隆树脂相似，也使胶料弹性低、不耐低温。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯、癸二酸二辛酯等。其特点是能增加胶料的耐寒性和弹性，但耐油性比较差（易抽出)。一般配方中多以软化剂和增塑剂并用，以取得适宜的综合性能。但软化剂或增塑剂都影响硫化胶的物理力学性能，在用量上必须加以控制。氯化石蜡用量较低时，不影响物理力学性能，且有耐燃的特点。擦胶胶料的增塑剂用量在 50 份以上；一般产品的用量都在 10～30 份。在压出制品中，常使用 5～20 份油膏，这样可使混炼焦收缩性小、表面光滑，但降低物理力学性能和耐热、耐老化性能。

丁腈橡胶常用的加工助剂有硬脂酸盐类（如钙、锌、钡等)、低分子聚乙烯、聚乙二醇等。特别是低分子聚乙烯对降低胶料黏度、增加流动性和塑性均有明显效果，其用量为 2～5 份。

增塑剂的种类很多，其化学组成和相对分子质量不同对橡胶物性的影响也不同，因此在选用时要充分注意。表 4.2-270 为 NBR 常用的增塑剂及其性质。



表 4.2-270　NBR 常用增塑剂

化学名称	密度/g·cm⁻³	相对分子质量	特征
邻苯二甲酸二丁酯（DBP）	1.05	278	一般
邻苯二甲酸二辛酯（DOP）	0.99	391	一般
己二酸二辛酯（DOA）	0.93	371	耐寒性好
环氧化大豆油（O－130P）	1.00	1 000	耐热、耐候性好
己二酸类聚酯（P－300）	1.18	3 000	不迁移
癸二酸丙二醇酯(G－25)	1.06	8 000	挥发性小，耐溶剂抽出
己二酸尔（丁氧基乙氧基乙）酯（TP-95）	1.02	435	耐热、耐寒性
好富马酸二（丁氧基乙氧基乙）醚（TP-90B）	0.97	336	耐寒性好
二丁基亚甲基双硫化乙二醇酯（88 号）	1.07	280	耐寒性好

增塑剂种类不同，对 NBR 胶料的黏度和硫化胶的耐热、耐寒、耐油性的影响也不同。表 4.2-271 为表 4.2-270 所列增塑剂对 NBR 物性的影响。增塑剂的相对分子质量和相溶性对 NBR 未硫化胶黏度的影响较大，相对分子质量及化学组成对硫化胶的耐热性影响较大。从化学组成看，聚酯类增塑剂的效果较好。

6.5.2　配方实例

见表 4.2-272 ~ 表 4.2-280。

6.5.3　特殊配方

（1）耐油、溶剂及化学药品胶料

这种胶料应选择高丙烯腈含量的生胶，但丙烯腈含量高，低温性能比较差。为此常采用中丙烯腈含量生胶或高丙烯腈含量和低丙烯腈含量并用胶。与其他橡胶并用不能提高耐油性，与聚氯乙烯并用稍能改善耐油及耐溶剂性。

补强填充剂在耐油胶料中应适当地多加，可以减少溶胀体积。在不影响强伸性能的前提下，补强填充剂可用到 100 份。炭黑品种以炉法炭黑较好，白色补强填充剂则以白炭黑最好，陶土次之。

在耐油和耐溶剂制品中，增塑剂的选择应特别慎重。酯类增塑剂易被油或溶剂抽出，最好少用。而古马隆树脂、液体丁腈橡胶、高相对分子质量的聚醚都比较好。

在耐油胶料中经常碰到耐热或耐寒的问题，所以综合考虑配方时，应增用耐热或耐寒的配合剂，如硅酸盐、氧化镁等。

丁腈橡胶的耐化学药品性能比天然橡胶好，特别用于制造耐酸、碱制品时应加入硫酸钡、滑石粉等。

耐油胶料的硫化速度应该比较深，这对耐油溶胀有力。丁腈橡胶耐油、耐溶剂及化学药品性能见表 4.2-281。

表 4.2-271　各种增塑剂对 NBR 性能的影响

增塑剂 用量/份		空白	DBP 21	DOP 19.8	DOA 18.6	O-130 P 20	P-300 23.6	G-25 21.2	TP-95 20.4	TP-90 B19.4	88 号 21.8
胶料门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$		97	49	51	45	50	49	59	45	42	45
O.D.R 试验（150℃）											
	t_5/min	5.0	6.5	6.5	6.3	5.4	6.0	5.6	5.8	5.9	5.8
	t_{95}/min	15.1	19.1	17.2	17.0	14.0	15.0	18.3	14.4	15.2	13.8
	V_{max}/J	3.15	2.25	2.25	2.29	2.16	1.93	2.36	2.35	2.38	2.34
硫化胶物性（150℃、20 min）	拉伸强度/MPa	22.7	17.6	18.4	18.3	18.0	18.3	16.8	17.1	17.3	17.0
	扯断伸长率/%	360	400	430	450	420	440	390	420	430	420
	硬度（JISA）	69	61	60	59	57	57	62	60	59	60
100℃、70 h 热空气老化试验	拉伸强度变化率/%	0	+16	+4	-5	-4	+1	+2	+2	+10	+8
	伸长率变化率/%	-11	-13	-16	-24	-33	-18	-13	-19	-16	-19
	硬度变化/度	+5	+11	+5	+7	+5	+3	+4	+5	+10	+9
	质量变化/%	-0.3	-10.1	-1.6	-4.0	-0.6	-0.2	-0.2	-1.5	-8.3	-7.0
120℃、70h 热空气老化试验	拉伸强度变化率/%	-1	+17	+5	+4	-4	-5	0	+4	+15	+13
	伸长率变化率/%	-28	-27	-32	-38	-47	-35	-31	-32	-32	-39
	硬度变化/度	+6	+16	+12	+16	+9	+8	+7	+8	+16	+16
	质量变化/%	-1.3	-12.4	-7.6	-10.7	-1.5	-1.9	-1.5	-4.2	-11.8	-12.0


续表 4.2-271

增塑剂用量/份		空白	DBP 21	DOP 19.8	DOA 18.6	O-130 P 20	P-300 23.6	G-25 21.2	TP-95 20.4	TP-90 B19.4	88 号 21.8
压缩永久变形[①] /%	100℃、70 h	11	10	11	12	33	13	12	12	11	13
	120℃、70 h	13	18	18	19	39	22	21	21	19	29
耐油试验	浸 JIS 1 号油(120℃、70 h)体积变化率/%	-2	-14	-14	-14	-11	-8	-5	-14	-14	-15
	浸 JIS3 号油(120℃、70 h)体积变化率/%	+18	+5	+5	+5	+6	+12	+20	+5	+4	+5
	浸燃料油 C，40℃、48 h，体积变化率/%	+56	+40	+39	+39	+41	+46	+68	+40	+38	+40
回弹性（23℃）/%		44	54	51	54	47	44	41	56	58	57
低温扭转试验 /℃	t_2	-15	-28	-26	-30	-22	-19	-13	-32	-37	-33
	t_3	-19	-33	-30	-35	-26	-24	-22	-37	-41	-38
	t_{10}	-21	-34	-32	-37	-28	-26	-23	-39	-43	-40
	t_{100}	-27	-41	-39	-45	-35	-32	-30	-46	-52	-48

注：配方为 NBR100；氧化锌 5；硬脂酸 1；快压出炉黑 50；硫黄 0.3；促进剂 TT2.5；促进剂 CZ2；增塑剂见表 4.2-270。
① 150℃、30 min 硫化试样。

表 4.2-272　阻燃型尼龙输送带　份

项目	覆盖胶	贴胶
丁腈橡胶	50	40
氯化聚乙烯	50	60
硫黄	1.5	1.5
促进剂 DM	1.0	1.5
氧化锌	5.0	4.0
氧化镁	2.0	
中超耐磨炉黑	30	
高耐磨炉黑		20
三氧化二锑	10	10
氯化石蜡	15	15
硼酸锌		10
氢氧化铝	15	10
1 号阻燃剂	25	30
合计	204.5	202.0

表 4.2-273　橡塑并用阻燃尼龙输送带覆盖胶　份

配方	指标	配方	指标
丁腈橡胶	50	中超耐磨炉黑	30
CPE	50	三氧化二锑	10
硫黄	1.5	氯化石蜡	15
促进剂 DM	1	氢氧化铝	15
氧化锌	5	1 号阻燃剂	25
氧化镁	2	合计	204.5

表 4.2-274　油压胶管配方　份

	项目	指标
配方	中高丙烯腈 NBR	100
	半补强炉黑	70
	碳酸钙	15
	香豆酮－茚树脂	3
	氧化锌	5
	硬脂酸	0.5
	防老剂 RD	1
	防老剂 4010NA	3
	增塑剂 DOP	10
	防焦剂	0.5
	硫黄	1.5
	促进剂 DM	1.5
	促进剂 D	0.2
性能	胶料黏度 $ML^{100℃}$	60
	拉伸试验（160℃、15 min）	
	拉伸强度/MPa	15.582
	扯断伸长率/%	560
	硬度（邵氏 A）/度	62
	热空气老化试验（100℃、70 h）	
	拉伸强度变化率/%	+3.0
	扯断伸长率变化率/%	-33.7
	硬度变化/度	+7



续表 4.2-274

	项目	指标
性能	压缩永久变形(100℃、70 h)/%	57
	浸 JIS1 号油试验（100℃、70 h）	
	拉伸强度变化率/%	+3.9
	扯断伸长率变化率/%	-36.3
	硬度变化/度	+6
	体积变化率/%	-6.2

表 4.2-275 耐油胶管胶料配方 份

配方	内胶	中胶	外胶
丁腈橡胶-26	100	100	
丁腈橡胶-18			20
通用氯丁胶			80
氧化锌	15	10	5
氧化镁			4
硬脂酸	2	2	4
防焦剂 CTP	2		
防老剂 AH	2		
防老剂 BLE		10	
防老剂 D			2
液体古马隆		10	
氧化钙	8	8	8
石蜡			2
二硫化钼		10	
2 号油膏	5		
促进剂 DM			0.5
促进剂 TMTD	2.5		1.5
促进剂 CZ	1	0.9	
癸二酸二辛酯	10	10	10
MP 炭黑	90	35	80
SRF 炭黑	30		
沉淀法白炭黑		25	
硫黄	0.75	2.5	
合计	268.25	213.4	217.0

表 4.2-276 动态部件用橡胶密封垫配方

项目	指标
配方/份	
中高丙烯腈 NBR	100
半补强炉黑	40
碳酸钙	50
陶土	20
滑石粉	10
1 号氧化锌	5

续表 4.2-276

项目	
硬脂酸	1
防老剂 RD	1
增塑剂 DOP	27
硫黄	0.5
促进剂 TT	1.8
促进剂 CZ	1.0
性能	
拉伸试验（160℃，10 min）	
拉伸强度/MPa	8.526
扯断伸长率/%	450
硬度（JIS）/度	60
热空气老化试验（120℃、70 h）	
拉伸强度变化率/%	-7.3
扯断伸长率变化率/%	-45.3
硬度变化/度	+12
压缩永久变形（120℃、70 h），%	26.4
浸 JIS3 号油试验（100℃、70 h）	
拉伸强度变化率/%	-19.2
伸长率变化率/%	-10.4
硬度变化/度	-14
体积变化率/%	+8.4

表 4.2-277 静态橡胶密封垫配方 份

	项目	指标
配方	高丙烯腈 NBR/PVC	70/30
	低结构半补强炉黑	100
	1 号氧化锌	5
	硬脂酸	1
	防老剂 OD（辛基化二苯胺）	1
	增塑剂 DOP	45
	硫黄	0.5
	促进剂 CZ	1.8
	促进剂 TT	1.8
性能	拉伸试验（165℃、10 min）	
	拉伸强度/MPa	13.328
	扯断伸长率/%	440
	硬度（JIS）/度	63
	浸汽油试验（40℃，240 h）	
	拉伸强度变化率/%	-22.8
	扯断伸长率变化率/%	-13.6
	硬度变化/度	-7
	体积变化率/%	+1.2
	浸甲醇/汽油(15/85)试验(40℃、240 h)	



续表 4.2-277

项目		指标
性能	拉伸强度变化率/%	-38.2
	扯断伸长率变化率/%	-22.7
	硬度变化/度	-11
	体积变化率/%	+3.9
	浸甲醇/汽油(20/80)试验(40℃,240 h)	
	拉伸强度变化率/%	-39.0
	扯断伸长率变化率/%	-29.5
	硬度变化/度	-13
	体积变化率/%	+13.1

表 4.2-278　O 形圈配方　　份

项目		指标
配方	高丙烯腈 NBR	100
	高耐磨炉黑	20
	半补强炉黑	30
	1 号氧化锌	5
	硬脂酸	1
	防老剂 RD	2
	聚酯类增塑剂	15
	硫黄	0.5
	促进剂 1TT	1.5
	促进剂 CZ	1.5
性能	胶料黏度 ML100℃	51
	拉伸试验（160℃，10 min）	
	拉伸强度/MPa	17.542
	扯断伸长率/%	530
	硬度（JIS）/度	58
	热空气老化试验（120℃，70 h）	
	拉伸强度变化率/%	+8.7
	扯断伸长率变化率/%	-39.4
	硬度变化/度	+9
	压缩永久变形（120℃，70 h）/%	23
	浸 JIS1 号油试验（120℃，70 h）	
	拉伸强度变化率/%	+14.2
	扯断伸长率变化率/%	-24.9
	硬度变化/度	+11
	体积变化率/%	-8.2
	浸 JIS3 号油试验（120℃，70 h）	
	拉伸强度变化率/%	-6.7
	扯断伸长率变化率/%	-22.0
	硬度变化/度	+2
	体积变化率/%	+4.1

表 4.2-279　橡胶隔膜配方　　份

项目		指标
配方	高丙烯腈 NBR	100
	高耐磨炉黑	10
	半补强炉黑	40
	活性氧化锌	3
	硬酯酸	1
	防老剂 4010NA	1
	防老剂 AFD（成分不明）	1
	微晶蜡	1
	增塑剂 DOP	10
	聚酯类增塑剂	10
	硫黄	1.5
	促进剂 DM	1.5
	促进剂 TT	1.0
性能	拉伸试验（160℃，15 min）	
	拉伸强度/MPa	18.718
	扯断伸长率/%	880
	硬度（JIS）/度	45
	热空气老化试验（120℃，70 h）	
	拉伸强度变化率/%	-0.5
	扯断伸长率变化率/%	-23.9
	硬度变化/度	+13
	100℃、70 h 压缩永久变形/%	19
	120℃、70 h 压缩永久变形/%	26
	浸 JIS1 号油试验(100℃,70 h)	
	拉伸强度变化率/%	+2.6
	扯断伸长率变化率/%	-14.5
	硬度变化/度	+15
	体积变化率/%	-11.5

表 4.2-280　鞋底配方　　份

项目		指标
配方	中高丙烯腈 NBR	100
	高耐磨炉黑	25
	半补强炉黑	35
	白炭黑	15
	碳酸钙	20
	古马隆树脂	5
	氧化锌	5
	硬脂酸	1
	防老剂 RD	1
	蜡	1
	活性剂	1



续表 4.2-280

	项目	指标
配方	加工助剂	1.5
	增塑剂 DOP	20
	硫黄	1.5
	促进剂 DM	1.0
	促进剂 D	0.5
	促进剂 TT	0.2
性能	胶料黏度 $ML^{100℃}$	45
	拉伸试验（160℃，2 min）	
	拉伸强度/MPa	16.856
	扯断伸长率/%	620
	硬度（JIS）/度	60
	阿克隆磨耗试验/mL	0.06
	浸 JIS 3 号油试验（40℃，22 h）	
	拉伸强度变化率/%	−3.2
	扯断伸长率变化率/%	−3.3
	硬度变化/度	−3
	体积变化率/%	+0.8

表 4.2-281　丁腈橡胶的耐浸蚀性

耐浸蚀性优良	耐浸蚀性中等	耐浸蚀性不良
乙烷	乙醛	苯
丙烷	二硫化碳	甲苯
甲醇	四氯化碳	三氯甲烷
乙醇	氯代甲烷	一氯苯
乙二醇	甲酚	苯甲醇
乙醚	乙醛	丙酮
甲醛	氟里昂（65%以下）	甲乙酮
甘油	石炭酸	环己烷
天然气	硝基苯	苯胺
汽油	DBP	硝化苯
石油	DOP	糠醛
煤油	TCP	溴
润滑油	氯	啤酒
燃料油	次氯酸钙	醋酸戊酯
沥青	氧化溶剂	醋酸丁酯
杂酚油	醚类	二硫化碳
脂肪酸	柠檬酸	四氯化碳
大豆油	醋酸	氯磺酸
棉籽油	草酸	铬酸
桐油	磷酸	醋酸乙酯
蓖麻油	硫酸（中等浓度）	硝酸
二环己胺	氢氧化钠	发烟硫酸
盐酸（66%以下）	过氧化钠	

（2）其他

1）耐低温胶料　耐低温胶料的配方应选用丙烯腈含量较低的生胶比较好，如丁腈-18。丁腈橡胶与天然橡胶或顺丁橡胶并用，能降低脆性温度，但幅度不是很大。天然橡胶用量在 10～15 份，顺丁橡胶可用到 20 份。但掺用这两种橡胶之后，胶料的耐油性都有所降低。

提高丁腈橡胶耐低温性能最经常和有效的方法是使用增塑剂，以酯类增塑剂用得最多。增塑剂的用量一般在 30 份以内。虽然脆性温度随增塑剂的增加还能降低，但也降低了耐油性。其他酯类对提高耐寒性效果不大。

2）耐热胶料　总的来说，丁腈橡胶的耐热性是比较好的，为了进一步提高胶料的耐热性，选用高丙烯腈含量的丁腈橡胶和无硫或低硫硫化体系为宜。无硫配合用促进剂 TMTD、TMTM 等，一般用量在 4 份左右；TMTD 作硫化剂时，用量在 3.5 份左右，太高反而影响耐热性能；用硫黄 0.2～0.5 份和促进及 TMTD 2.5～3 份并用时，耐热性能较好；用促进剂 TMTD 2.5 份、促进剂 CZ 2.0 份和硫黄 0.2 份也能得到极好的耐热胶料。

补强填充剂中，炭黑的耐热性不如白色补强填充剂，常用的白色补强填充剂有氧化镁、白炭黑、石棉粉、云母粉或滑石粉等，一般用量比较高，可达 80～150 份。高填量（可达 100 份）氧化镁的胶料耐热性较好。

增塑剂应选择低挥发性的古马隆树脂、液体丁腈橡胶、聚酯类等。在酯类中磷酸三甲苯酯较好。

为防止热氧老化可用防老剂 BLE、4010、AW、4010NA 等，用量为 3～5 份。

3）耐臭氧老化胶料　耐臭氧老化的胶料常用丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂并用，用量为 30～50 份。其次是采用防臭氧剂 4010NA 最好，4010、AW 等次之，但用量应适当的增加，特殊的场合可考虑用到 10 份左右。在静态使用的制品中应增加石蜡，用量在 1.5 份左右，但应考虑在工作油中的溶解度，否则会被油抽出而失效。

此外，与氯丁橡胶并用也能改善耐臭氧性能，氯丁橡胶用量可达 20～30 份。

4）高抗张强度胶料　高抗张强度的丁腈胶料应采用高丙烯腈含量的生胶，见表 4.2-282。

表 4.2-282　丙烯腈含量对胶料物理机械性能的影响

项目	含量高	含量中	含量低
门尼黏度（121℃）	33	17	16
抗张强度/MPa	21.5	19.2	14.5
300%定伸强度/MPa	7.2	8.8	7.1
伸长率/%	630	480	420
硬度（邵氏 A）	59	58	56

注：胶料配方为丁腈橡胶 100，古马隆树脂 8，氧化锌 4，高耐磨炭黑 50，硬脂酸 1，TMTS0.6，DBP 12，硫黄 1.5。硫化条件：153℃、20 min

由此可以看出高丙烯腈含量的胶料的抗张强度比低含量的要高出 5 MPa 以上，伸长率也要高出很多。

除胶种之外，补强填充剂对抗张强度的影响也很大，使用炭黑最好（见表 4.2-283），白色补强填充剂次之。



表 4.2-283　炭黑对丁腈-26 的补强作用

项目	四川槽法炭黑	抚顺混气炭黑	抚顺高耐磨炭黑	四川半补强炭黑	抚顺喷雾炭黑	空白
抗张强度/MPa	32.1	28.0	24.5	15.2	11.3	2.1
伸长率/%	750	662	602	735	599	362
300%定伸强度/MPa	5.7	7.9	10.7	5.8	6.5	1.7
硬度（邵氏 A）	64	65	67	—	61	50
弹性/%	32.4	35.6	37.4	43.8	43.5	49.8
压缩变形/%	30.3	25.6	15.8	25.6	18.7	14.1

注：胶料配方为丁腈-26 100，促进剂 CZ 1，硫黄 1.5，邻苯二甲酸二丁酯 12，氧化锌 5，古马隆树脂 8，硬脂酸 1，炭黑 50。硫化条件：148℃、40 min。

在各种炭黑对比中，抗张强度和伸长率以瓦斯槽法炭黑最好，其次是混气炭黑，但是槽法炭黑的压缩变形大，定伸强度低，老化及耐油性都较差。白色补强填充剂中，白炭黑的补强性能最好，有较高的抗张强度。中丙烯腈含量的丁腈橡胶中，加入 50 份白色补强填充剂的对比性能见表 4.2-284，其配方和硫化条件同于炭黑补强的。

表 4.2-284　补强填充剂在丁腈-26 胶中的补强效果

项目	白炭黑	陶土	硅酸钙	碳酸钙
门尼黏度（121℃）	19	65	35	65
抗张强度/MPa	10	2.3	8.4	3.4
300%定伸强度/MPa	4.4	3.4	3.3	1.2
伸长率/%	480	750	590	620

为了得到高抗张强度的胶料，采用硫黄硫化体系。最好采用硫黄 1.5 份与促进剂 DM 1.0 份或硫黄 1.5 份与促进剂 CZ0.75 份的胶料，抗张强度都比较高；低硫配方中，硫黄 0.3 份 + 促进剂 DM 2.0 份 + 促进剂 TMTD 1.0 份，抗张强度也较高。无硫硫化中，促进剂并用或单用要在 4 份以上才使胶料有较高的抗张强度。过氧化物用量适当也可达到高硫配合的抗张强度。

软化剂、增塑剂用量不要过大，否则会影响抗张强度。

5）高定伸强度胶料　高定伸强度胶料用高丙烯腈含量的生胶是比较好的。

补强填充剂中，高耐磨炉法炭黑的定伸强度比瓦斯槽法的要高，其次是混气炭黑、快压出炭黑。在白色补强填充剂中，白炭黑最好，其次是硅酸钙和陶土。

补强填充剂用量增大，相应地能提高胶料的定伸强度，但要注意不损害其他性能。增加硫黄的用量，胶料的定伸强度能相应提高，但用量过多则有损耐热、抗撕裂及伸长等性能。在硫黄一定的情况下，增加促进剂 TMTD 或 CZ 的用量定伸强度都可增加，但用促进剂 DM 时，则随用量的增加定伸强度反而下降。

6）低永久变形胶料　低丙烯腈含量的生胶永久变形要小一些；相同丙烯腈含量的生胶，门尼黏度高的，永久变形小。

硫化体系对永久变形的影响甚大，硫黄加有促进剂 TMTD 体系与硫黄加有促进剂 DM 和促进剂 TMTD 体系的永久变形都比较小，老化后变化不大。促进剂 CZ 与促进剂 TMTD 的无硫硫化体系永久变形也比较小，但是单用促进剂 TMTD 的无硫硫化体系永久变形很大，不可用。

补强填充剂中，高耐磨炉黑和快压出炉黑的永久变形小，比槽法炭黑或混气炭黑都好。白色补强填充剂中，白炭黑的永久变形较小，硅酸钙、陶土次之。无论炭黑还是其他补强填充剂随用量的增加，永久变形都增加。

软化剂中，酯类使胶料的永久变形比较大，而古马隆树脂或松焦油胶料的永久变形小。丁腈橡胶和树脂并用也能得到较低的永久变形。

6.6　牌号

6.6.1　品种牌号划分原则

丁腈橡胶的品种牌号有 320 多个。依其结合丙烯腈量、聚合温度、门尼黏度、物理形态、加工使用性能和防老剂类型等进行划分。

1）按结合丙烯腈量分类　商品丁腈橡胶中的结合丙烯腈量在 18%～50%范围内，主要商品牌号为 28%～40%，并依次分为 5 个品级：①结合丙烯腈量为 42%以上的极高腈品级；②结合丙烯腈量为 36%～41%的高腈品级；③结合丙烯腈量为 31%～35%的中高腈品级；④结合丙烯腈量为25%～30%的中腈品级；⑤结合丙烯腈量为 24%以下的低腈品种。

2）按聚合温度分类　有高温聚合丁腈橡胶和低温聚合丁腈橡胶两种，现主要采用低温聚合法生产。

3）按门尼黏度分类　商品丁腈橡胶的门尼黏度（$ML_{1+4}^{100℃}$）为 20～140，主要品种牌号的门尼黏度（$ML_{1+4}^{100℃}$）为 25～100。

4）按物理形态分类　有块状、片状、粉末状或颗粒状和液态等几种形态的丁腈橡胶。

5）按加工、使用性能分类　丁腈橡胶有通用型、易加工型、易溶解型、部分交联型、对金属不腐蚀型、助剂型、羧基丁腈型、聚氯乙烯改性型、与树脂并用型以及聚稳丁腈橡胶等品种。

6）按防老剂分类　有污染型、微污染型和非污染型丁腈橡胶。

6.6.2　品种牌号标志含义

各国商品丁腈橡胶品种牌号的标志和含义简述如下。

1）我国兰州化学工业公司合成橡胶厂的产品牌号原由 DQJ 与后缀三位数字组成，前两位数字表示结合丙烯腈量。根据国家标准 GB5577—85 规定，已采用由 NBR 与后缀三位数字组成，前两位数字表示结合丙烯腈量的低限值，第四位数字表示门尼黏度低限值的十位数字。例如，NBR1704 即表示结合丙烯腈量 17%～20%，门尼黏度 40～65 的污染型高温聚合丁腈橡胶。

2）美国 Goodrich Chemical 公司的产品牌号由 Hycar 与后缀四位数字组成。前两位数字表示丁腈橡胶的形态：10 表示块状，13 表示液态，14 表示粉末状。第三位数字表示丁腈橡胶的加工使用性能：0 表示标准型，1 表示易加工型，3 表示易溶解型，4 表示低温聚合。第四位数字表示结合丙烯腈量：1 表示高腈品级，2 表示中高腈品级，3 表示中腈品级，4 表示低腈品级。而后两位数字为 72 者表示羧基丁腈橡胶。

3）加拿大 Polysar 公司的产品牌号为 Krynac，后缀有三位数字和四位数字两种组合法。前者分 800 和 820 两个系列产品，其中 100 和 200 系列为羧基丁腈橡胶；后者组合时，前两位数字表示结合丙烯腈量，后两位数字表示门尼黏度。

4）日本 Nippou Zeon 公司的产品牌号为 Nipol，产品牌号中 DN 后缀三位数字和 N 后缀两位数字两种组合法。DN 后缀的三位数字中第一位数字表示结合丙烯腈量，0、1、2、3 和 4 分别表示结合丙烯腈量为极高、高、中高、中和低等 5 个品级，5 表示聚氯乙烯改性型，6 表示液体丁腈橡胶，12



表示与异戊二烯三元共聚的丁腈橡胶。N 后缀的两位数字中第一位数字是 2 ~ 4，表示结合丙烯腈量，数字愈大含量愈低，第二位数字 0 表示标准型高温聚合，1 表示标准型低温聚合，3 表示低黏度对金属不腐蚀型，4 表示羧基丁腈橡胶，2 或在第二位数字后附缀得 J 表示压出和加工性能良好的丁腈橡胶。

5）德国 Bayer 公司的产品牌号为 Perbuna N 之后缀四位数字组成，前两位数字表示结合丙烯腈量，后两位数字表示门尼黏度；NS 表示非污染型。

6）前苏联的产品牌号由 CKH 与后缀二位数字组成，数字表示结合丙烯腈量，M 表示易加工型，П 表示非污染型，A 表示低温聚合，C 表示乳化剂为混合皂。

6.6.3 丁腈橡胶的分类和牌号

丁腈橡胶根据结构组成、丙烯腈含量、门尼黏度进行分类。根据应用范围可分为通用型和特种丁腈橡胶。

1）通用型丁腈橡胶　包括热聚丁腈橡胶、冷聚丁腈橡胶及软丁腈橡胶。

2）特种丁腈橡胶　包括羧基丁腈橡胶、部分硫化丁腈橡胶、丁腈和聚氯乙烯共沉胶、液体丁腈橡胶。

表 4.2-285 为氢化丁腈橡胶的牌号和特性。

表 4.2-285　氢化丁腈橡胶的牌号和特性

牌号	CAN 含量	门尼黏度	氢化度/%	特性及用途
Therban 1706	34	—	—	改善加工性能
Therban 1707	34	—	—	标准品级
Therban 1907	38	—	—	改善耐油性
Therban 2207	43	—	—	改善耐燃油性
Zetpol 1010	45	80	99	燃油管，隔膜
Zetpol 1020	45	75	87.5	燃油管，隔膜
Zetpol 2000	37	85	99.5	O 形圈，密封件
Zetpol 2010	37	85	99	O 形圈，密封件
Zetpol 2020	37	80	97.5	油封，胶管，胶辊
Tornac A3855	38	55	99.5	—
Tornac A3835	38	35	99.5	—
Tornac A4555	45	55	99.5	耐油，耐燃油
Tornac B3850	38	50	98	—
Tornac C3845	38	45	95	—
Tornac C3825	38	25	95	—
Tornac C4545	45	45	95	耐油，耐燃油

6.6.4 国内外丁腈橡胶牌号

表 4.2-286 ~ 表 4.2-291 列出了世界主要丁腈橡胶生产国生产的具体牌号情况。从表中可以看到，各国的 NBR 指标牌号十分系列化、多元化、细分化。NBR 的门尼黏度、丙烯腈含量等，从高到低囊括了全部，涵盖了丁腈橡胶的通用领域和专用领域，产品都具有比较优良的综合性能，适合于市场对丁腈橡胶的不同需求。

表 4.2-286　德国 BAYER 公司 NBR 指标牌号

牌号	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	ACN 含量/%
Rerbunan R1845	45	18
Rerbunan R2830	30	28
Rerbunan R2845	45	28
Rerbunan R2865	70	28
Rerbunan R2895	95	28
Rerbunan R3430	30	34
Rerbunan R3445	45	34
Rerbunan R3465	70	34
Rerbunan R3480	80	34
Rerbunan R3945	45	39
Rerbunan R3965	65	39

表 4.2-287　加拿大 Sarnia 公司 NBR 指标牌号

牌号	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	ACN 含量/%
Krynac R27.50	45	26
Krynac R29.80	65	28
Krynac R33.45	45	33
Krynac R33.70	75	33
Krynac R34.35	30	33
Krynac R34.50	45	33
Krynac R34.60	57	33
Krynac R34.80	70	33
Krynac R34.14		
Krynac R39.75	78	39
Krynac R40.50	50	38.5
Krynac R41.80	80	39.5
Krynac R45.50	50	43.5
Krynac R50.75	75	48.5

表 4.2-288　吉化丁腈橡胶牌号

牌号	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	ACN 含量/%
N230S	50 ~ 62	33.5 ~ 36.5
N240S	40 ~ 50	21.0 ~ 24.0



表 4.2-289　兰化硬丁腈橡胶牌号

牌号	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	ACN 含量/%
NBR1704	40～65	17～20
NBR2707	70～120	27～30
NBR3604	40～65	36～40

表 4.2-290　兰化软丁腈橡胶牌号

牌号	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	ACN 含量/%
N41	77.5	29.0
N31	77.5	33.5
N32	46.0	33.5
N21	82.5	40.5
DN003	77.5	50.0
DN401	77.5	18.0
DN214	77.5	33.5
DN631	50.0	33.5
N34	47.5	27.5

目前，在国内的注射成形机上，一般均使用进口丁腈橡胶，因为注射成形的生产效率较高，对物料的性能要求是较好的流动性，因此均采用低门尼黏度丁腈橡胶，国内通常采用的是 Perbunan○R1845 和 Perbunan○R3445，这两种牌号在国产胶中尚属空档。还有如 Seetec○RB6120、Europrene○RN3960、Europrene ○RN2860、Krynac ○R34.140、Krynac○R29.80 等牌号还需进口，国内均无相应牌号替代它们，因而急待开发。

表 4.2-291　国内航空用胶料牌号

胶料牌号	研制及生产单位
5160、5260、5250	上海胶带股份有限公司橡胶制品二厂、西北橡胶总厂、重庆长江橡胶厂、沈阳第四橡胶厂
5170、5461	西北橡胶总厂、重庆长江橡胶厂、沈阳第四橡胶厂
试 5171、5172、5180、5460、5470、5471、5480、5860、5870	上海胶带股份有限公司橡胶制品二厂、西北橡胶总厂、重庆长江橡胶厂、沈阳第四橡胶厂
45713、5871	沈阳第四橡胶厂
5080	沈阳第四橡胶厂、西北橡胶总厂、重庆长江橡胶厂

7　乙丙橡胶（EDR）

7.1　合成

7.1.1　合法

乙丙橡胶的工业合成方法按工艺方法分类主要有溶液聚合法和本体聚合法两种，分别于 1963 年和 1971 年实现规模化工业生产，其中，溶液聚合法是目前乙丙橡胶主要的生产方法。

（1）乙丙溶液共聚反应的特点

乙烯丙烯的溶液聚合具有典型的阴离子型溶液聚合性质。同时，由于乙丙共聚体系多元成分及其各组分物理形态不同，乙丙共聚反应较之其他烯烃均聚反应又有更复杂的特点：

1）在一定温度和压力范围内，共聚反应总速率为溶解相中单体浓度即扩散速度控制；

2）乙丙共聚反应具有极高的反应速率，制备有一定质量要求的共聚物一般只需较短时间；

3）催化剂对温度极敏感，低温聚合有利于保持催化剂的高活性，进而使反应在较高反应速率下进行；

4）丙共聚反应凝胶现象较严重，且溶胶具有较高的黏度，因此共聚反应中传质传热较困难。

（2）乙丙橡胶共聚反应条件

1）引发剂体系　当其他聚合反应条件相同时，共聚合反应速度、共聚合产量随反应相主引发剂浓度的提高而增大，引发剂效率、共聚物相对分子质量则随之降低，而共聚物组成与引发剂浓度无关。

在聚合反应的不同阶段加入活性剂后引发剂活性的影响，活性剂对主引发剂 $VOCl_3$ 具有明显的增活效果，但加入方式不同，其效果亦不同。在实际聚合反应中，在间歇聚合时，活性剂通常在反应进行到一定时间后加入；在连续聚合时，活性剂则与主引发剂同时加入。活性剂也兼有降低相对分子质量的作用。

2）引发剂比例　通常，当烷基铝化合物与钒化合物的摩尔比增加到一定数值时，引发剂活性达峰值，超过此值，则迅速降低。对某些引发剂体系，如 VCl_4-Al（C_6H_{13}）$_3$，Al/V 摩尔比影响较小。因此，Al/V 摩尔比的选择应以聚合时达最高或趋于稳定值为度，烷基铝化合物用量过多并非有利。Al/V 摩尔比共聚物组成无影响。烷基铝化合物可与增长链发生交换反应，使增长链终止，而引发剂络合物可再行引发新的单体分子形成新的增长链，因而，呈现降低相对分子质量的作用。

3）引发剂陈化　陈化处理是将引发剂的二组分预先接触，形成活性络合物后再加入反应体系，借以使引发剂具有较稳定的性质。引发剂经陈化，可得到较均衡的反应速度，这在间歇聚合中，有利于初期聚合温度的控制。但是，也损失了部分活性价高的活性中心，使反应速度、共聚物产量和引发剂效率降低。聚合工艺条件对引发剂陈化效果有重要影响。在连续聚合中则应力求避免引发剂二组分预先接触。

4）单体浓度与比例　共聚合反应速度与单体浓度或分压总和成正比。共聚物组成与单体浓度无关。当单体总浓度一定时，共聚合反应速度、共聚物产量、引发剂效率、共聚物相对分子质量和共聚物中的乙烯含量，均随单体混合物中乙烯配比的增加而提高；反之亦然。在实际聚合反应中，对控制单体比例从而得到所要求组成的共聚物，是产品质量控制中最重要的环节。

5）聚合反应时间　动力学研究指出，乙丙共聚物产物与反应时间成正比。这表明动力学链在共聚合反应中并不终止，而主要按链转移机理进行。但在实际聚合反应中，由于引发剂活性是随反应时间的延续逐渐降低的，同时，随聚合物浓度增大而产生的体系黏度骤增，均对单体扩散不利，故反应初期和后期共聚物的产量并不相同。

6）聚合反应温度　在 V-Al 引发剂体系下，乙丙共聚合反应速率常数也符合 Arrhenius 方程，即随温度的提高而增大。但是，在较高温度下，活性中心稳定性也迅速降低，故在总的效果上，呈现随温度的提高共聚合反应速度、聚合物产量、引发剂效率降低的现象。因此，通常聚合温度应在较



低范围内，例如以在0℃以下为宜。某些引发剂体系，聚合温度可较高，但也不宜超过70℃。聚合温度提高，共聚物相对分子质量降低。

7）相对分子质量调节剂　氢、二烷基锌、二烷基镉等相对分子质量调节剂，可与增长链发生链转移反应，使增长链终止，同时产生新的活性中心，进而再进行引发单体，使聚合反应继续进行。因而，这一过程并不降低聚合反应速度。但是，由于这可能使未来得及增长的增长链动辄终止，从而导致了聚合物相对分子质量的降低。显然，相对分子质量调节剂在液相中浓度愈大，共聚物相对分子质量也愈低。

8）引发剂加入方式　在乙丙共聚物反应中，将总量一定的主引发剂一次加入、分批加入或连续均匀加入，对共聚物反应速度、共聚物性质会产生不同的结果。一次加入，聚合初期引发剂活性高，反应速度亦快，但不易在短时间将大量反应热移除，聚合温度难于控制。同时，也可能出现反应相中单体浓度低于要求浓度的现象，聚合呈现扩散控制，结果导致聚合物组成的变化。而且在聚合中后期，由于引发剂活性逐渐衰减乃至消失，聚合反应速度会急剧降低。分批加入，类似以上反应状况会周期性出现，但变化较为缓和。连续均匀加入，可得到均衡的反应速度，且共聚物性质稳定。

一次加入、分批加入均属间歇加入方式，与连续加入方式相比，除反应速度的差别外，前者相对分子质量分布较窄，而后者则相反。但在通常情况下，两者对共聚物组成影响不大。

7.1.2　悬浮聚合法

（1）工艺特点

悬浮聚合工艺的基本特点是：在一定的压力和温度条件下，将乙烯溶解在液态丙烯中并进行乙丙共聚合。此时，丙烯既是反应介质又是共聚合反应单体。生成的乙丙共聚物为不溶于液态丙烯而悬浮于其中的微粒，成为一种聚合物-液态丙烯淤浆。此浆液经汽提脱除未反应单体，再经脱水和干燥即为成品乙丙橡胶。由于悬浮聚合工艺的引发剂效率很高，故不必进行引发剂残渣的脱除。

在工业上，悬浮聚合工艺已应用于二元乙丙橡胶和亚乙基降冰片烯型三元乙丙橡胶的生产。

（2）基本原理

1）竞聚率原理　在液态丙烯中进行乙丙共聚反应，之所以生成乙丙共聚物而不生成乙丙均聚物，是由于在Ziegler-Natta引发剂体系下乙烯和丙烯的共聚反应活性相差很大。通常乙烯的竞聚率为丙烯的数十至数百倍，因此，丙烯只能在乙烯的诱导效应影响下与乙烯发生共聚反应，生成特定单体相对组成和其他特性的共聚物。

2）相率原理　在二元或三元乙丙悬浮聚合反应体系中，由于生成的聚合物为固体，第三单体为液体，故决定乙烯、丙烯液相互溶体系状态参数只有温度、压力和乙烯丙烯平衡组成三项。按相率原理，其中二个参数为自变量，另一个为因变量。因此，可通过任意二个参数的控制决定第三个参数。乙烯丙烯液液相平衡体系的温度-压力-组成（T-P-X）关系可由有关相图得到。三个状态参数的平衡关系对于反应体系的稳定性极为重要，状态参数控制的最终目的在于控制体系中乙烯、丙烯的平衡组成，使得到所要求乙烯或丙烯含量的共聚物。

3）自冷法原理　在悬浮工艺中，为控制三个状态参数的平衡关系，关键在于控制反应温度，即传热效率。为此，工业上采用一种以反应体系中部分单体蒸发潜热形式移除聚合反应的方式，即自冷法。这是以温度和压力为主要控制参数，从而决定反应体系中乙烯丙烯平衡组成的一种有效的工业实施方法。

自冷法由Montedison公司首先提出。在悬浮聚合反应器液相中，在温度 T_1 和压力 p_1 条件下，乙烯以浓度 X_1、丙烯以 X_2 进行聚合反应，反应热以单体蒸发移除。在反应器气相中，单体蒸发蒸汽具有乙烯浓度 X_3、丙烯 X_4 的平衡组成，此单体混合物经换热器过热，再经压缩机压缩至压力 p_2、温度 T_2，使在冷凝器冷凝液化，并与换热器中再次冷却，然后循环到反应器中。生成的聚合物在反应器上部适当的液相高度引出。为维持整个工艺过程中单体浓度的恒定，需要准确地进行压力调节。在平衡体系下，原料乙烯和丙烯的加入量等于聚合物的生成量。

（3）聚合反应装置

在实验室进行乙丙聚合反应动力学研究时，通常采用一种简化的间歇悬浮聚合装置。该装置中以单体丙烯回流冷凝的方法移除反应热并维持相中单体相对组成的稳定。

（4）钒引发体系聚合工艺流程

在钒引发剂体系下，乙丙橡胶的悬浮聚合工艺流程主要由聚合反应、聚合物后处理、单体回收和成品包装等部分组成。

聚合反应在具有多桨式搅拌器的高压釜内进行。单体气相乙烯、液相丙烯和第三单体、主引发剂钒化物、助引发剂烷基铝化合物、活性剂和相对分子质量调节剂 $Zn(C_2H_5)_2$ 等反应物料按比例以适宜方式加入反应器中，在一定的工艺条件下发生共聚合反应。生成的聚合物-丙烯淤浆间歇地导入汽提器中进行处理。反应器内的温度借液相中蒸发的单体丙烯移除聚合反应热来控制。气相单体混合物在外部回路经循环、冷凝为液相后返回反应器中，其循环量取决于聚合温度和聚合物生成量。通常聚合反应温控范围为±5℃。反应器的液面由液面调节装置控制。整个聚合反应过程通过控制系统维持高度的热平衡和物料平衡，以保证生成聚合物具有要求的产量和质量。

聚合物-丙烯淤浆进入以蒸汽为加热介质的单级或多级连续串联的汽提器中，在强烈搅拌下脱除丙烯、少量溶剂和第三单体，成为聚合物颗粒-水浆液。二元乙丙橡胶采用单级汽提器，主要用于脱除丙烯、少量溶剂等轻组分，三元乙丙橡胶则需2～4级汽提器中脱除重组分第三单体。回收的丙烯、少量溶剂、第三单体分别经脱水和干燥等精制处理后循环使用。

从末级汽提器出来的聚合物颗粒-水浆液经振动过滤筛进行水分离，得到疏松含水颗粒。橡胶经螺旋挤压机脱水和干燥，再经螺旋提升机输送、称量、压块和包装，最后成为成品。当聚合物为高乙烯含量或高门尼黏度时，则需在螺旋挤压机上安装特定的成形装置，加工成为颗粒或流动状形态，包装作为成品。

（5）钛引发剂体系聚合工艺流程

20世纪80年代以来，Montedison Group公司研究的载体钛引发剂悬浮聚合生产二元乙丙橡胶的新工艺，已在中试装置中取得成功，其产品与钒引发剂体系悬浮聚合生产的Dutral CO054相类似。在不降低产品纯度的条件下，新工艺以液体丙烯为反应介质，加入适量的乙烯和钛引发剂进行聚合反应。生成的共聚物淤浆在闪蒸器内脱除未反应单体，未反应单体不经精制处理直接循环到反应器中重复使用；脱除单体的共聚物亦不须净化处理即可作为产品。产品可以为粉状、片状和颗粒状。

新工艺可用以生产二元乙丙橡胶，尚不能生产三元乙丙橡胶，其主要原因是由于闪蒸法不易脱除未反应的第三单体。

7.2　结构与性能

7.2.1　分子链结构

乙丙橡胶依其分子链中单元体单元结构的不同，可分为

二元橡胶和三元橡胶两种：

$$\text{-}(\text{CH}_2\text{—CH}_2)_x\text{-}(\text{CH}_2\text{—}\underset{\substack{|\\ \text{CH}_3}}{\text{CH}})_y\text{-}$$

二元乙丙橡胶

$$\text{-}(\text{CH}_2\text{—CH}_2)_x\text{-}(\text{CH}_2\text{—}\underset{\substack{|\\ \text{CH}_3}}{\text{CH}})_y\text{—CH—CH—}$$

（第三单体环：CH—CH_2—CH，CH_2—C，C=CH—CH_3）

三元乙丙橡胶

由于它们都以基本单体乙烯、丙烯为主要结构成分，因此二者的物性基本相同。然而，三元乙丙橡胶由于第三组分的存在，又具有与二元乙丙橡胶不同的特点。

二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶的分子链都具有聚单烯烃的饱和结构，呈现出其他不饱和结构橡胶所不具有的诸如在化学稳定性等方面的优异性能，这也是乙丙橡胶物性方面基本特点。

7.2.2 物理性质

乙丙橡胶生胶即乙丙共聚物，为一种半透明-透明、白色-琥珀色的固体。未脱除残余催化剂金属时，在空气中常呈现淡绿色，其外观与商品二烯烃橡胶相似，具有一定的弹性和强度。乙丙橡胶在空气中储存、化学性质稳定，即使长期暴露在自然环境中或低温条件下，也无冻结或结晶现象。

在乙丙橡胶中，二元橡胶和三元橡胶在物理形态上的差别主要表现在乙丙二元橡胶的冷流性较三元橡胶大，不利于成形和储存，久存时易发生流动或彼此黏结的现象。

在乙丙橡胶中，乙烯和丙烯含量可以在较宽范围内变化，仍能保持良好的弹性。当乙烯含量在25%～75%时，共聚物仍属类橡胶物质。在此范围内，乙烯含量增加，柔顺性增大；丙烯含量增加，低温弹性降低。为使乙丙橡胶具有良好的柔顺性和弹性，通常应具有适宜的单体比例，在实际产品中，乙烯含量约在40%～65%范围内。

二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶的物理性质见表4.2-292和表4.2-293。

表 4.2-292 二元乙丙橡胶的物理性质

项目	数据	项目	数据
外观	半透明，乳白色	总灰分（质量分数）/%	<0.05
密度/g·cm^{-3}	0.885～0.87	钒含量/10^{-6}	≤70
乙烯含量（摩尔分数）/%	40～65	pH值	≈7
特性黏度（30℃，环乙烷）	1.9～2.9	相对分子质量分布	宽
结晶度（X射线）	0	比热容/J·(g·K)$^{-1}$	0.52
折射率（n_D^2）	1.476	热导率/W·(cm·K)$^{-1}$	8.5×10^{-4}
碘值/（g碘/100g胶）	<1	线胀系数/10^{-4}K^{-1}	1.8
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	20～60	线扩散系数/cm·s^{-1}	1.9×10^{-3}

表 4.2-293 三元乙丙橡胶的物理性质

项目	数据	项目	数据
外观	半透明，白色至淡黄色	门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	40～120
密度/g·cm^{-3}	0.86～0.88	总灰分（质量分数）/%	<0.05
乙烯含量摩尔分数/%	40～80	钒含量/10^{-6}	≤70
稳定剂（质量分数）/%	0.2	pH值	≈7
特性黏度（30℃，环乙烷）	2.0～3.0	相对分子质量分布	宽
结晶度（X射线）	0	比热容/J·(g·K)$^{-1}$	0.50～0.63
折射率（n_D^2）	1.477 1～1.488 8	热导率 W·(cm·K)$^{-1}$	6.3×10^{-4}～9.0×10^{-4}
碘值/（g碘/100g胶）	8～24	线胀系数/10^{-4}K^{-1}	2.3～2.4

1）弹性 天然橡胶由于内部存在柔顺的线性高分子链，特别是邻近双键的单键旋转位阻很小，使链段容易围绕单键旋转，因此，天然橡胶的弹性体性能比较优异。乙丙共聚物是与天然橡胶相似的弹性体。在乙丙共聚物反应中，通过与丙烯的共聚作用，无规地引入含有取代基R的单体单元，破坏了结晶所需要的立体规整性，也就是阻碍了结晶，从而，赋予了乙丙共聚物以高度的柔顺性。在外界应力作用下，共聚物分子链呈现拉伸状态具有足够恢复原态的内能。

从结构上看，乙丙共聚物中存在非常柔顺的次甲基链区，而且，这种链区即使在很低的温度下柔顺性依然很高，因而，乙丙共聚物的弹性体性能良好。

组成分布对弹性体性能的影响，只有在结晶链段存在时才比较显著。当无结晶现象存在时，组成分布较窄的共聚物和完全均一的共聚物在性能上区别不大。

三元乙丙橡胶，由于主链上双烯含量很小，因此，双烯的存在并不显著影响作为基准的乙丙二元共聚物的弹性性



能。三元乙丙橡胶在链的柔顺性、低温弹性、转变温度等弹性性能方面与二元乙丙橡胶相近。当增加三元橡胶双烯含量则有利于提高回弹体、降低转变温度和增大生胶的物理力学强度。这是由于双烯进一步增强分子主链柔顺性和无定形结构。

2）力学性质　乙丙橡胶具有良好的力学性质。乙丙橡胶生成热是定伸强度的函数。适当的配方可以得到强度、力学性质和变形稳定性最好的综合效果。但是，加入填料而引起的回弹性降低要比聚异戊二烯为大。

乙丙橡胶的低温屈挠性介于丁苯橡胶和天然橡胶之间。例如，在达到700 MPa扭力模数试验中，天然橡胶的温度为-54℃，二元乙丙橡胶为-51℃，三元乙丙橡胶为-54℃，而丁苯橡胶是-44℃。

3）电气性能　乙丙橡胶具有卓越的电绝缘性，其体积电阻高达$10^{16}\sim10^{17}\Omega\cdot cm$数量级；同时作为电气绝缘材料，其耐热性、耐氧化性、耐热氧化性、耐电晕放电性、耐电龟裂性较聚乙烯、交联聚乙烯、丁基橡胶等为优。例如，二元乙丙橡胶电缆可耐160 kV的高压电；长期浸于高温热水中电气性能稳定。另外，乙丙橡胶对高压电晕放电具有强烈的抵抗性。乙丙橡胶的电气性能见表4.2-294。

表4.2-294　乙丙橡胶的电气性能

性能	二元橡胶	三元橡胶	天然橡胶
体积电阻/Ω·cm	5×10^{16}	$3.2\times10^{16}\sim5\times10^{16}$	2×10^{15}
相对介电常数（20℃）	2.3	2.3	2.4
介电损耗因数(1 kHz,20℃)	0.001 5	0.001 5～0.001 8	0.002 5

7.2.3 化学性能

由于二元乙丙和三元乙丙橡胶分子主链具有饱和结构的特点，因此，呈现高度的化学稳定性。

1）耐臭氧性　乙丙橡胶具有卓越的耐臭氧性，被誉为“无裂纹橡胶”，这是其他不饱和橡胶所不具有的显著特点。表4.2-295为各种不同第三单体的三元乙丙橡胶的耐臭氧性。

表4.2-295　三元乙丙橡胶的耐臭氧性

项目	双环戊二烯		亚乙基降冰片烯		1,4-己二烯
	1	2	1	2	
硫化条件	160℃ 25 min 20 s	160℃ 15 min 30 s	150℃ 8 min 40 s	150℃ 13 min 20 s	160℃ 14 min 30 s
抗张强度/MPa	272	252	215	233	208
200%定伸强度/MPa	77	92	103	149	63
伸长率/%	490	450	350	300	430
硬度（邵氏A）	73	76	77	80	72
出现龟裂时间/h	>150	>150	>150	100	50

乙丙橡胶的耐臭氧性远比其他碳氢橡胶优异。在三元乙丙橡胶中，又因第三单体不同，其耐臭氧性有所不同，这是由于作为不饱和侧基的双烯的立体阻碍的不同，对臭氧具有不同的吸收速度所致，其中以双环戊二烯或降冰片烯为第三单体的三元乙丙橡胶耐臭氧性为好。

臭氧对乙丙橡胶的作用，也发生在主链叔碳原子上，这对二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶基本相同。

2）耐候性　二元乙丙和三元乙丙橡胶有优异的耐候性，即耐自然老化性。在恶劣的气候条件下暴露数年，未见任何变化。因此可在严寒、炎热、干燥、潮湿的环境下长期使用，而性能不发生显著变化，这也是其他不饱和橡胶所没有的宝贵特性之一。

同时，乙丙橡胶对水、水蒸气的抵抗性也很强，可长期浸入于自然水域或高温热水中。这一性质被用来制作海洋电缆、电线被覆线、橡胶水坝、船舶部件、野外帐篷及其他耐自然老化制品方面。

在耐候性方面，二元乙丙橡胶合三元乙丙橡胶没有显著的区别，而且在实际应用中三元乙丙橡胶比二元乙丙橡胶更有意义。

3）耐热老化性　乙丙橡胶具有很强的耐热空气老化性。长期间在较高温度环境下，对力学性能影响较小，在一定的时间范围内，不随时间而发生显著变化。一般可于80～130℃下长期使用，在180～260℃下亦可在相当的时间内保持其物性的稳定性。

但是，二元乙丙和三元乙丙橡胶具有不同的热老化类型。二元乙丙橡胶通常呈现软化性老化，即定伸强度降低；而三元乙丙橡胶则为硬化型老化，即伸长率减小。

4）耐化学品性　乙丙橡胶的强酸、强碱、盐类及其他化学品的抵抗性很强。长期浸于上述溶液中不发生明显的老化现象。因此，乙丙橡胶可作为化学防护材料。

乙丙橡胶的耐化学品性能要超过氯磺化聚乙烯。对有机酸耐腐蚀性也要超过其他橡胶。

乙丙橡胶对某些特殊介质，如强氧化剂，含氯或氟的有机化合物有很高的抵抗性，因此，可作为这些介质的密封或衬里材料。

三元乙丙橡胶的耐化学品性见表4.2-296。

表4.2-296　三元乙丙橡胶耐化学品性　%

化学品	浓度	抗张强度保持率	伸长保持率	硬度保持率	体积变化率
蒸馏水		98	100	-2	+2.3
盐酸	30	94	92	-2	+4.1
硝酸	10	106	91	-3	-7.9
硫酸	10	100	98	-3	-0.3
氨水	30	95	96	-2	-0.3
双氧水	10	58	94	-3	-0.3
冰醋酸	100	97	92	-9	+8.6
丙酮	100	83	87	-7	+3.9
甲醛	40	101	93	-5	-7.9
苯胺	100	89	95	-7	+2.7
二氯甲烷	100	101	53	-22	+55.3

注：条件为室温，70 h。

7.2.4 硫化胶性能

（1）硫化特性

1）二元乙丙橡胶　二元乙丙橡胶及其他未经改性的乙烯与γ-烯烃的共聚物，由于分子链内缺少不饱和双键，同时，叔碳原子上的氢的反应能力也低于丙烯基中的氢原子，所以不能采用硫黄直接硫化，而需要特殊的交联方法。

乙丙橡胶的硫化方法很多，通常采用的也是最有效的方法，是以有机过氧化物或有机过氧化物与硫的混合物为交联



剂的方法。

在有机过氧化物中，以过氧化二异丙苯为最常用。

二元乙丙橡胶硫化速度较慢，但由于它有良好的耐热性和耐老化性，故可在较高的温度下进行硫化，这是提高硫化速度的有效方法。例如，硫化温度可高达160~180℃。在高温下硫化并不降低其力学性能，这也是与其他不饱和橡胶硫化过程不同的地方。

补强剂的存在可以提高硫化胶的力学性能，与丁苯橡胶一样，根据补强剂种类不同，可得到需要的物理性能。例如，二元乙丙橡胶生胶的抗张强度只有1.0~2.0 MPa，当用FEF或HAF或SAF炭黑补强时，强度可增加到10.0~20.0 MPa。

白色填充剂可提高二元乙丙橡胶的电气性能和耐老化性能，对制造电线、电缆是特别重要的。

2）三元乙丙橡胶　三元乙丙橡胶可用硫黄-促进剂特性直接硫化。其硫化速度依分子链中第三单体结构不同而有显著的差别 DCPD型的三元乙丙橡胶硫化速度最慢，ENB型最快，其他介于二者之间。在同一类型的三元乙丙橡胶中，硫化速度又随不饱和度的增大和硫化温度的提高而加快。

由于三元乙丙橡胶具有良好的耐热性特点，所以同二元乙丙橡胶一样，提高硫化温度也是加快硫化过程的有效方法。在实际应用中，硫化温度可高达160~170℃。

补强剂对三元乙丙橡胶也非常重要，经补强后的三元乙丙橡胶的硫化胶，抗张强度可达20.0~30.0 MPa。

三元乙丙橡胶可与其他高不饱和性橡胶并用。影响并用的主要因素为两种橡胶的相容性，硫化速度和配合剂的分散性。乙丙橡胶和其他橡胶的相容性不好，除ENB型外，其他类型硫化速度均较慢，因此，并用比较困难。

例如，三元乙丙橡胶与丁苯橡胶、天然橡胶、顺丁橡胶并用时的分散状态为微观相分离结构而与硫化体系无关。又如，由于乙丙橡胶硫化速度较慢，并用时共硫化困难，而使硫化胶性能远远低于硫化时的情况。

选择与二烯烃橡胶硫化速度相近类型的三元乙丙橡胶，并通过调节并用比，以及采用适宜的配合体系等措施，可显著提高并用的效果。并用是乙丙橡胶的一个重要的应用方面。

(2) 硫化胶的力学性能

1）基本性能的检定　乙丙橡胶依其应用范围的不同，所需力学性能也应有所不同。不同力学性能的硫化胶主要通过配合体系的调节而得到。

乙丙橡胶硫化胶的基本性能，通常以典型配方条件下的硫化胶力学性能来表示。调节基本配方可以得到其他性能的硫化胶料。基本配方及其相应的性能也是检定生胶物性的一种方法。

2）基本配方及性能　表4.2-297和表4.2-298分别为二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶的基本配方及其硫化胶性能。

表4.2-297　二元乙丙橡胶基本配方及其硫化胶性能

项目	指标	项目	指标
配方/份		硫化胶性能	
二元乙丙橡胶	100	硫化条件	160℃、40 min
HAF炭黑	50	抗张强度/MPa	150~200
硬脂酸	1.0	伸长率/%	300~500
ZnO	5.0	200%定伸强度/MPa	100~120
环烷油	10	永久变形/%	<32
过氧化二异丙苯	2.7	硬度（邵氏A）	50~80
S	0.3		

表4.2-298　三元乙丙橡胶基本配方及其硫化胶性能

项目	指标	项目	指标
配方/份		流化胶性能	
三元乙丙橡胶	100	硫化条件	160℃、40 min
HAF炭黑	50	抗张强度/MPa	180~250
环烷油	10	伸长率/%	400~600
ZnO	5.0	200%定伸强度/MPa	120~150
硬脂酸	1.0	永久变形/%	<24
促进剂TMTD	1.5	硬度（邵氏A）	60~100
促进剂M	0.5		
S	1.5		

7.3 用途

7.3.1 非轮胎方面的应用

乙丙橡胶在非轮胎方面的应用，主要有汽车部件，电线、电缆，耐热制品，管、带材料，封、垫、衬材料，海绵制品，弱电及家庭用品，医用。这些用途多以三元橡胶为主。二元橡胶主要用于耐臭氧性、耐化学介质等方面，其用量远比三元橡胶为小。

1）汽车部件　主要有风雨胶条，水箱胶管，加热器胶管，车盖和车框的密封材料，门和行李箱的海绵胶条、胶垫。在美国和日本，除耐油的汽车部件仍有氯丁橡胶外，其他汽车部件均已为乙丙橡胶取代。由于汽车部件的乙丙橡胶大约占总消费量的30%~40%。

2）电线电缆　乙丙橡胶在电线、电缆方面的应用，正在不断扩大。其制品不但有优异的电气绝缘性能，而且还有高度的耐臭氧、耐湿和耐老化性能，使用寿命为其他橡胶的8~10倍。同时，在用于超高压引线，接线方面是其他橡胶所不能代用的。乙丙橡胶在电气工业方面的应用约占总消费量的30%~40%。

3）工业橡胶制品　主要有高压水蒸气软管轨枕垫，密封圈，耐酸、碱、氨、氯、氧化剂的衬里。建筑和土木放水卷材、太阳能接收器、橡胶水坝、排水衬里等工业和工程橡胶制品。

4）胶带方面的应用　三元乙丙橡胶或与丁基橡胶并用制作耐热运输带，其使用寿命比丁苯橡胶同种制品长5~8倍。三元乙丙橡胶还可以制作一般机械传动带，具有强度高，耐磨耗等优点。

5）橡胶海绵制品　地毯背衬、潜水衣材料、供暖用绝缘材料、汽车发动机保温海绵材料、某些航空用特种海绵材料。

6）特殊应用　高空探测材料，国防和军工物资。

7）其他　乙丙橡胶与其他橡胶或塑料并用亦有多方面的应用。如加入聚丙烯，ABS树脂，聚苯乙烯、聚氯乙稀等，可改善其耐冲击、耐屈挠性和提高抗撕裂强度。在乙丙橡胶中加入少量聚丁烯树脂、环戊二烯树脂，乙烯-醋酸乙烯共聚物，可改善乙丙橡胶的黏性、挤出性，扩大在轮胎和管带材料方面的应用。

7.3.2 轮胎方面的应用

乙丙橡胶尚不能用于轮胎工业，即不能用于制造轮胎的主体，但可应用于制造轮胎某些部位的制品。例如，用于制造白胎侧、胎条和内胎等。

关于在轮胎方面的应用，主要是三元乙丙橡胶与其他二烯烃橡胶并用。并用的比例，一般三元乙丙橡胶占20%~40%，再高效果不好。例如，在丁基橡胶中加入20份三元乙丙橡胶制作内胎，既保障有良好的气密性，又提高了耐热性。



在天然橡胶中加入 25 份三元乙丙橡胶做汽车白胎侧，具有很好的实用性和经济性。在氯丁橡胶和天然橡胶中加入 25 份三元乙丙橡胶制作汽车胎条，其耐老化性、耐磨耗性良好。

7.4　改性

改性乙丙橡胶是将乙丙橡胶进行溴化、氯化、氯磺化、接枝丙烯腈或丙烯酸酯而制得。

7.4.1　溴化乙丙橡胶

溴化乙丙橡胶是用溴化物对乙丙橡胶进行改性处理的产物。溴化乙丙橡胶比一般橡胶硫化速度快且黏着性能较好。工厂中最简单的溴化方法是在炼胶机上把溴化物加入乙丙橡胶中。溴化剂可用 *N*-1，4-溴化-5，5-二甲基乙丙酰胺一类的溴化物。溴化乙丙橡胶的机械强度一般不如乙丙橡胶，主要用作乙丙橡胶与其他橡胶黏着时的中间层。

7.4.2　氯化乙丙橡胶

氯化乙丙橡胶是将气态氯通入三元乙丙橡胶胶液中而制得。由于氯化乙丙橡胶引入了极性氯原子，因而具有硫化速度快、定伸应力、撕裂强度较高、黏着性能好以及与不饱和橡胶相容性好的特点，同时其耐燃性、耐油和耐苯性也得到较大的提高。

氯化乙丙橡胶常温下的耐老化性能基本上与乙丙橡胶相差不大，但高温下的耐老化性能较差，见表 4.2-299。

表 4.2-299　氯化与非氯化三元乙丙橡胶耐老化性能

项目	1	2	项目	1	2
配方/份					
三元乙丙橡胶	—	100	促进剂 MBT	0.5	0.5
氯化乙丙橡胶	100	—	炭黑	50	50
硬脂酸	1	1	性能硫化条件(151℃)/min	15	60
氧化锌	5	5	热空气老化系数		
硫黄	1.5	1.5	70℃、72 h	1.07	1.08
促进剂 TMTD	1.5	1.5	150℃、72 h	0.87	0.93

氯化乙丙橡胶也有良好的耐酸碱性能，能耐浓硝酸和盐酸，但不耐硫酸腐蚀。

7.4.3　氯磺化乙丙橡胶

氯磺化乙丙橡胶是将三元乙丙橡胶磨碎，溶于四氯化碳，加入叔胺类催化剂和偶氮类二异丁腈引发，于 70℃下将胶液鼓入氯气和二氧化硫。当氯和硫达到一定含量后，吹氮气中和，再用蒸汽析出产物。

氯磺化乙丙橡胶溶于氯化芳烃和脂肪烃，不溶于油类和酸类。其硫化胶性能如表 4.2-300 所示。

表 4.2-300　氯磺化乙丙橡胶硫化胶力学性能

性能	数据	性能	数据
密度/g·cm^{-3}	1.260	折射率（20℃）	1.489 3
分解起始温度/℃	145	抗拉强度/MPa	20.5
脆化温度/℃	-65	相对伸长率/%	400

7.4.4　丙烯腈改性乙丙橡胶

丙烯腈改性乙丙橡胶是以甲苯为溶剂、过氧化苯甲酰为引发剂，于 80℃下使丙烯腈接枝聚合在乙丙橡胶的丙烯链节叔碳原子上而成的，其中乙丙橡胶的组成为乙烯:丙烯 = 48:52。随丙烯腈接枝量的增加，接枝共聚物的玻璃化温度基本无变化，为 -57 ~ -56℃，但其硬度大大提高。丙烯腈接枝量超过 25% 时，混炼胶黏度急剧上升。随丙烯腈含量的增加，硫化胶定伸应力和硬度提高，伸长率和弹性降低，抗拉强度提高到某一最大值而后下降。

在耐油性能上，丙烯腈改性乙丙橡胶与丁基橡胶 CKH-26 相当，但耐酸碱、耐寒、耐热等性能由于后者，如表 4.2-301 和表 4.2-302 所示。丙烯腈改性乙丙橡胶的硫化胶性能如表 4.2-303。

总之，接枝 25% 丙烯腈的三元乙丙橡胶综合性能和加工性能均较优，力学性能也较好，可用于制造耐水、耐油和耐化学腐蚀介质、耐高低温共同作用的工业橡胶制品。

表 4.2-301　丙烯腈改性乙丙橡胶对各种介质的稳定性

溶胀条件	混炼胶				
	三元乙丙橡胶	丁腈橡胶（CKH-18）	丁腈橡胶（CKH-26）	丁腈橡胶（CKH-40）	丙烯腈改性乙丙橡胶（AN25%）
60%硫酸，10 天	2	—	不稳定	—	3
70%硝酸，10 天	10	—	不稳定	—	10
40%氢氧化钾，10 天	10	4	6	6	1
苯，3 天	239	251	193	168	108
异辛烷-甲苯混合物（70:30），1 天	221	67.9	38.4	16.5	40

表 4.2-302　丙烯腈改性乙丙橡胶未填充混炼胶力学性能

指标	混炼胶				
	CKH-18	CKH-18	CKH-18	改性 EPDM（AN25%）	三元乙丙橡胶 CKЭПТ-40
脆化温度/℃	214	230	247	203	200
耐寒系数（238 K）	0.15	0.05	—	0.4	0.42
耐老化系数(露天,403 K,3 天)					
按拉伸强度计	0.6	0.85	0.93	1.15	1.1
按伸长率计	0.5	0.55	0.62	0.60	0.63
耐温系数（373 K）					
按拉伸强度计	0.3	0.35	0.3	0.5	0.45
按伸长率计	0.5	0.5	0.6	0.6	0.63
耐割口增长/万次	—	22	25	23	24



表 4.2-303 丙烯腈改性乙丙橡胶的硫化胶性能

指标		丙烯腈含量/%				CKH-26	CKH-50	CKЭПТ
		9.3	22.3	32.2	55.4			
未填充硫化橡胶	300%定伸强度/MPa	2.8	4.1	5.6	10.4	—	—	—
	抗拉强度/MPa	7.3	8.1	13.3	11.3	4.5	23.5	—
	伸长率/%	500	417	475	343	763	590	—
	永久伸长/%	6	8	14	20	17	34	—
	硬度（TM-2）	55	60	65	87	48	66	—
	回弹率/%							
	20℃	71	58	58	32	40	4	—
	100℃	78	74	69	44	60	39	—
	溶胀率(汽油/苯混合物=2:1,24 h)/%	270	218	175	102	49	16	30
填充硫化胶（高耐磨炉黑，50 质量）	300%定伸强度/MPa	16.1	19.7	16.3	—	—	—	13.8
	抗拉强度/MPa							
	20℃	24.1	21.3	18.0	17.7	—	—	22.3
	100℃	10.4	10.4	10.8	9.3	—	—	10.2
	伸长率/%							
	20℃	273	360	340	180	—	—	370
	100℃	237	160	135	60	—	—	205
	永久伸长/%							
	20℃	51	45	34	26	—	—	52
	100℃	63	57	44	25	—	—	66
	对金属的黏结强度/MPa	1.29	2.21	3.02	4.34	—	—	1.01

7.4.5 丙烯酸酯改性乙丙橡胶

丙烯酸酯改性乙丙橡胶由丙烯酸酯单体与三元乙丙橡胶接枝共聚而成，耐热耐老化性能优良，在 ASTM3 号油浸泡 72 h 后，体积溶胀率为 50% ~ 70%。耐油性能主要取决于酯基含量，耐热老化性能与所用三元乙丙橡胶类型和丙烯酸酯单体有关。硫化胶的耐老化性能主要取决于所用炭黑种类。填充细二氧化硅硫化胶的力学性能和耐热老化性能优良。用过氧化物硫化体系时硫化胶压缩变形性能特别好，低温性能和混炼胶性能优异。

7.5 配方

乙丙橡胶的配方见表 4.2-304 ~ 表 4.2-315。

表 4.2-304 电缆绝

项目	指标	项目	指标
配方/份			
Esprene 301	100	300%定伸强度/MPa	2.8
ZnO	5	伸长率/%	710
硬脂酸	1	硬度（邵氏 A）	67
滑石粉(Mistron Vapar)	100	老化性能(150℃、5 天)	
软化剂（Sonic P-200）	20	抗张强度/MPa	6.7
对醌	0.5	伸长率/%	450
硫黄	0.3	硬度（邵氏 A）	70
防老剂 RD	0.5	电性能	
过氧化二异丙苯	7.0	调节电阻率/Ω·cm	1.5×10^{15}
硫化条件	160℃、30 min	相对介电常数（25℃）	2.18
硫化胶性能			
抗张强度/MPa	8.2	介质损耗因素	0.44

表 4.2-305 汽车零件

项目	散热器软管	热水管	窗封	汽车后箱密封海绵	防创胶
配方/份					
三井 EPT3070	40				30
三井 EPT3072E	84	140			98
三井 EPT3045			100	70	
三井 EPT3091				30	
炭黑 FEF	150	150	60		75
炭黑 SRF				70	75
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
环烷油	95	60	50	35	70
Sb_2O_3			10		
硬质陶土	30				20
活性碳酸钙				10	60
促进剂 M			1.5	1.5	
促进剂 CZ	0.5				
促进剂 TMTD	1.0		0.5	1.0	0.5
促进剂 TL	0.75	0.5			
促进剂 TRA	0.75		0.5		
促进剂 MSA	0.75				2.0
促进剂 PZ		2.0			0.5
促进剂 EZ		0.3	0.5	0.5	



续表 4.2-305

项目	散热器软管	热水管	窗封	汽车后箱密封海绵	防刨胶
配方/份					
发泡剂 AN				6	
氯化石蜡(70 号)		20			
抗氧剂	1.0(MB)	2.0			
硫黄	1.0	0.8	1.5	1.6	0. 8
合计	410.75	361.6	250.5	232.6	437.8
硫化条件/℃ × min	150×20	160×15	160×30	180×5	160×15
硫化胶性能					
抗张强度/MPa	11.4	14.7	13.3	1.0	11.5
伸长率/%	420	420	520	250	350
硬度（邵氏 A）	69	71	59		71
表观密度/g·cm^{-3}				0.35	
压缩变形/%		63（120℃，70 h）		20 ~ 30（70℃，22 h）	
老化性能	135℃，70 h	120℃，70 h			70℃、70 h
抗张强度/MPa	12.1	14.5			11.9
伸长率/%	200	320			350
硬度（邵氏 A）	76	80			71

表 4.2-306 汽车内胎

项目	1	2	3	项目	1	2	3
配方/份							
Esprene 301		20		200% 定伸强度/MPa	3.2	3.8	3.8
Esprene 501			20	伸长率/%	600	580	530
丁基橡胶 Polysar Butyl 301	100	80	80	硬度（邵氏 A）	52	55	56
通用炉法炭黑	60	60	60	老化性能（130℃、192 h）			
操作油	20	20	20	抗张强度/MPa	51	59	68
ZnO	5	5	5	200%定伸强度/MPa	1.7	3.9	4.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	伸长率/%	670	350	380
促进剂 TT	1.5	1.5	1.5	硬度(邵氏 A)	40	56	56
促进剂 M	0.5	0.5	0.5				
硫黄	1.5	1.5	1.5				
硫化时间（150℃）/min	19	20	15				
硫化胶性能							
抗张强度/MPa	11.4	11.9	10.8				

表 4.2-307 汽车轮胎白色胎侧

项目	1	2	项目	1	2
配方/份					
Esprene 301	25		硫化条件	150℃、30 min	150℃、30 min
Esprene 505A		25	硫化胶性能		
天然橡胶	75	75	抗张强度/MPa	15.5	18.4
硬脂酸	2	2	300%定伸强度/MPa	2.9	2.9
石蜡	5	5	伸长率/%	710	720
氧化锌	35	35	硬度（邵氏 A）	52	50
钛白粉	35	35	耐臭氧性能(50×10^{-6}，伸长 20%，50℃)	300 h 无裂纹	300 h 无裂纹
软化剂（Sonic P-200）	5	5			
促进剂 CZ	0.35	0.35			
硫黄	3.5	3.5			

表 4.2-308 汽车轮胎胎条

项目	1	2	项目	1	2
配方/份					
Esprene 301	25	25	通用炉法炭黑	—	50
天然橡胶	50	45	硬质陶土（Dixie clay）	—	60
氯丁橡胶（W 型）	25	—	石蜡	—	5
丁苯橡胶（1778）	—	41.3	操作油	3	8.8
硬脂酸	2	2	促进剂 DM	0.5	0.75
ZnO	3.5	3	促进剂 D	0.35	—
快压出炉法炭黑	25	—			



续表 4.2-308

项目	1	2	项目	1	2
硫化剂（Vultac-5）	—	1.25	300%定伸 25 强度/MPa	5.4	6.2
硫黄	1.3	0.5	伸长率/%	620	400
硫化条件	150℃、30 min	150℃、30 min	硬度（邵氏 A）	55	60
硫化胶性能			耐臭氧性 0. 能（50×10^{-6}，伸长 20%，50℃）	300 h 无龟裂	300 h 无龟裂
抗张强度/MPa	166	91			

表 4.2-309　防水卷材

项目	屋顶	地下	屋顶	屋顶	水渠
配方/份					
三井 EPT1045	70				
三井 EPT1070		35		80	
三井 EPT3070					20
Royalene301			70		
丁基橡胶 ESSO 218	30	65	30		70
丁基橡胶 Polysar400				20	
炭黑 FEF	30	40	20	30	80
炭黑 SRF	30			60	
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
滑石粉	30	20			
活性碳酸钙	20	15			
硬质陶土			100		
二甘醇	1.0				2.0
环烷烃油	20	15	12.5	60	50
古马隆树脂		5.0			
EVA（醋酸乙烯 33%）			25		
抗氧剂 C	20				
硬脂酸锌		1.0			
防泡剂（膏状 CaO）		5.0			
吸水剂(CaO75%，矿物油 25%）			6.0		
促进剂 M	1.0		0.5	0.5	0.5
促进剂 TMTD			1.5	1.5	1.5
促进剂 BZ	2.5	2.5			
硫黄	1.2	1.5	2.0	1.5	1.5
合计	243.7	211.0	273.5	259.5	281.5
硫化时间（160℃）/min	30	30	30	60	10
硫化胶性能					
300%定伸 25 强度/MPa			7.5	7.7	6.5
抗张强度/MPa			13.7	1.4	10.5
伸长率/%			500	500	500
抗撕裂强度/MPa			3.1	3.2	
硬度（邵氏 A）			51	48	61
老化性能（100℃、7 h）					
300%定伸强度/MPa			10.9	11.2	
抗张强度/MPa			13.3	14.2	
伸长率/%			366	370	
抗撕裂强度/MPa			3.0	3.1	
硬度（邵氏 A）			60	58	

表 4.2-310　氯化乙丙橡胶黏合剂

项目	1	2	3	4
配方/份				
氯化三元乙丙橡胶（DCPD 型）	100	100	100	100
槽法炭黑	40			20
ZnO	5.0	5.0	5.0	
MgO			4.0	
氯化亚锡				2.5
含水硅酸			10	
促进剂 TMTD	3			
氢化基苯并噻唑	1.0			
过氧化二异丙苯		1.0		
N，*N*′-4，4′-二苯甲烷-双马来酰亚胺		4.0		
三氯甲烷				2.0
2-氢硫基咪唑啉			0.5	
二-间-烯丙基硫脲			0.2	
三氯甲院			500	
正己烷				520
四氯化碳		490		
甲苯	1 347	500	508	600
黏合材料	乙丙硫化胶之间	乙丙硫化胶-尼龙(或维尼龙）	乙丙硫化胶-天然、丁苯、丁基硫化胶	乙丙硫化胶-氯丁硫化胶
交联条件	常温	常温	常温	常温
剥离强度(180°，7 天/MPa	0.6～0.8	0.4～0.6	0.4～0.5	0.4～0.45



表 4.2-311　窗框

项目	1	2	3
配方/份			
Epsyn 5508F	100	50	
Epsyn 70A		50	100
炭黑 FEF	100	100	100
炭黑 SRF	25	25	25
环烷油	105	105	105
ZnO	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0
古马隆树脂	10	10	10
促进剂 TMTD	0.5	0.5	0.5
促进剂 M	1.5	1.5	1.5
促进剂 TRA	0.5	0.5	0.5
硫黄	1.5	1.5	1.5
合计	350	350	350
硫化条件	160℃ × 30 min	160℃ × 30 min	160℃ × 30 min
硫化胶性能			
300%定伸强度/MPa	6.4	5.8	5.8
抗张强度/MPa	10.7	9.9	7.8
伸长率/%	520	520	440
硬度（邵氏 A）	60	58	56
压缩变形（70℃、22 h）/%	12	11	12
回弹性/%	47	46	43
抗撕裂强度/MPa	2.8	2.5	2.0
喷霜	无	无	无

表 4.2-312　耐热胶带

项目	指标	项目	指标
配方/份			
三井 EPT1045	50	硫化胶性能	
丁基橡胶 ESSO218	50	抗张强度/MPa	17.4
ZnO	5	300%定伸强度/MPa	9.7
硬脂酸	1	伸长率/%	490
促进剂 TT	1	硬度（邵氏 A）	63
促进剂 M	0.5	老化性能（100℃、7 h）	
高耐磨炭黑	60	抗张强度/MPa	16.8
石蜡油	20	300%定伸强度/MPa	15.7
硫黄	2	伸长率/%	320
硫化条件	160℃ × 30 min	硬度（邵氏 A）	69

表 4.2-313　低温硫化制品

项目	1	2	3	4
配方/份				
Esprene 505	100			
505A		100		
600			100	
氯化三元乙丙橡胶				100
炭黑 HAF	50	50	50	
炭黑 ISAF				50
ZnO				5.0
硬脂酸				1.0
油				5.0
枯烯过氧化氢	7.0	7.0	7.0	7.0
松香酸钴	0.5	0.5	0.5	
对苯醌二				2.0
硫化条件	大气，自然	大气，自然	水中，自然	大气，自然
硫化胶性能				
抗张强度/MPa				
5 日	22.5	12.5	14.0	1.0
10 日	24.0	15.0	16.0	2.0
20 日	24.0	16.0	17.0	7.0
30 日	24.0	16.0	17.0	15.0
40 日	24.0	16..0	17.0	16.5

表 4.2-314　低压缩变形制品

项目	1	2	3
配方/份			
Epsyn 5508F	100	50	
Epsyn 70A		50	100
炭黑 FEF	50	50	50
炭黑 SRF	100	100	100
环烷油	85	80	75
ZnO	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0
促进剂 TMTD	1.5	1.5	1.5
促进剂 TS	1.5	1.5	1.5
促进剂 BZ	1.5	1.5	1.5
有机过氧化物	1.0	1.0	1.0
硫黄	0.5	0.5	0.5
合计	347.0	342.0	337.0
硫化条件	160℃ × 30 min	160℃ × 30 min	160℃ × 30 min
硫化胶性能			

续表 4.2-314

项目	1	2	3
300%定伸强度/MPa	9.8	9.7	9.3
抗张强度/MPa	11.8	11.0	10.0
伸长率/%	460	410	380
硬度（邵氏 A）	70	68	68
压缩变形/%			
70℃、22 h	8	7	6
100℃、22 h	20	17	17
120℃、22 h	25	36	23
老化（120℃、96 h）后物性改变量			
300%定伸强度/MPa	+2.9		
抗张强度/MPa	+1.2	+1.6	+1.1
伸长率/%	-29	-28	-31
硬度（邵氏 A）	+4	+6	5

表 4.2-315　导电橡胶

项目	1	2	3
配方/份			
Esprene 301	100	100	100
硬脂酸	1	1	1
ZnO	5	5	5
软化剂 Sonic R-1000	60	60	6
乙炔炭黑	150		
半补强炉法炭黑		150	
高耐磨炭黑			150
促进剂 TS	1.5	1.5	1.5
促进剂 M	0.5	0.5	0.5
硫黄	1.5	1.5	1.5
硫化胶性能			
抗张强度/MPa	11.4	9.2	11.2
300%定伸强度/MPa	10.4	8.3	—
伸长率/%	350	400	260
硬度（邵氏 A）	82	79	81
体积电阻率/Ω·cm	3.0×10^9	5.4×10^9	3.8×10^9

7.6　牌号

乙丙橡胶商品牌号及相关性能见表 4.2-316。

表 4.2-316　乙丙橡胶商品牌号及典型性质

商品名称	牌号	种类	密度 /g·cm^{-3}	第三单体	碘值/（g 碘 /100 g 胶）	门尼黏度	填充油	
						$ML_{1+4}^{100℃}$	种类	质量份
Dutral	CO 043	EPN	0.865			34		
	CO 054	EPN	0.865			43		
	CO 034	EPN	0.865			42		
	CO 038/EP	EPN	0.865			65		
	CO 058	EPN	0.865			77		
	CO 059	EPN	0.865			80		
	CO 554P	EPN	0.890		17		石蜡系	50%
	TER 054/E	EPDM	0.865	ENB	标准	50		
	TER 044/E	EPDM	0.865	ENB	标准	44		
	TER 044/E	EPDM	0.865	ENB	标准	44		
	TER 038/E	EPDM	0.865	ENB	标准	65		
	TER 048/E	EPDM	0.865	ENB	标准	65		
	TER 334/E	EPDM	0.880	ENB	标准	30	石蜡系	30%
	TER 346/E	EPDM	0.880	ENB	标准	40	石蜡系	30%
	TER 436/E	EPDM	0.890	ENB	标准	45	石蜡系	40%
	TER 535/E	EPDM	0.890	ENB	标准	33	石蜡系	50%
	TER 235/E	EPDM	0.880	ENB	高	35	石蜡系	22%
	TER 046/E	EPDM	0.865	ENB	超高	65		
	TER 537/E	EPDM	0.890	ENB	高	45	石蜡系	50%

8 氯磺化聚乙烯（CSM）

8.1 合成与种类

8.1.1 合成的原料

生产氯磺化聚乙烯（CSM）的骨架原料是聚乙烯，其他原料有液氯、二氧化硫、四氯化碳、偶氮二异丁腈等。其技术要求分述如下。

1）聚乙烯　制备 CSM 所用的聚乙烯技术规格如表 4.2-317 所示。

2）其他原料　制备 CSM 的其他原料的技术规格如表 4.2-318 所示。

表 4.2-317　CSM 生产用聚乙烯的技术规格

项目	高密度聚乙烯	低密度聚乙烯
密度（23℃）/$g\cdot cm^{-3}$	0.949～0.960	0.920 5～0.093 0
熔融指数/g·（10 min）$^{-1}$	5～20	2.0～9.0
抗拉强度/MPa	26.0～36.0	>16.0
屈服应力/MPa	24.0～34.0	
聚合物类型特征	乙烯均聚物或乙烯与丁烯或丙烯的共聚物	乙烯均聚物

表 4.2-318　CSM 生产用辅助原料的技术规格

名称	项目	技术规格	名称	项目	技术规格
液氯	氯含量（体积分数）/%	≥99.5	偶氮二异丁腈	外观	白色或浅色针状结晶，无机械杂质
	水分含量/%	≤0.06		甲醇不溶物/℃	≤0.1
	外观	透明黄绿色液体		熔点/℃	>99
二氧化硫	外观	无色透明或浅黄色液体		挥发物/%	≤1
	不挥发物含量/%	≤0.3	四氯化碳	色点	≤10个/10 g
	砷含量/%	≤0.000 02		外观	无色透明液体
				相对密度（d_4^{20}）	≥1.590
				馏程（0.1 MPa，75.5～77℃馏出量）/%	≥95
				二硫化碳含量/%	≤0.04

8.1.2 合成方法

CSM 的工业化生产，国内外均采用溶液法。即将聚乙烯溶于四氯化碳或氯苯中，经连续或间断氯化和氯磺化反应，然后除去反应液中的酸气，脱出溶剂，干燥而制得 CSM 橡胶。

聚乙烯及其共聚物粉末在氯气和二氧化硫的混合气体中，以硫态化进行氯化和氯磺酰化，可制得含氯量 25%～45%、含硫量为 0.5%～3%的 CSM 或氯磺化乙烯共聚物。

（1）反应机理

聚乙烯的氯化及氯磺化过程按自由基反应机理分三步进行。

1）链引发

$$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-N=N-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \longrightarrow H_3C-\underset{CN}{\overset{CH_3}{C\cdot}} + N_2$$

2）氯化及氯磺化反应

$$RH+Cl\cdot \longrightarrow R\cdot+HCl$$

$$R+Cl_2 \longrightarrow RCl+Cl\cdot$$

$$R\cdot+SO_2 \longrightarrow RSO_2$$

$$RSO_2+Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl+Cl\cdot$$

$$H\ C-\underset{CN}{\overset{CH_3}{C\cdot}}+Cl_2 \longrightarrow H_3C-\underset{CN}{\overset{CH_3}{C}}-Cl+Cl\cdot$$

3）链终止

$$Cl+Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$

$$R\cdot+R\cdot \longrightarrow R-R$$

$$Cl\cdot+R\cdot \longrightarrow RCl$$

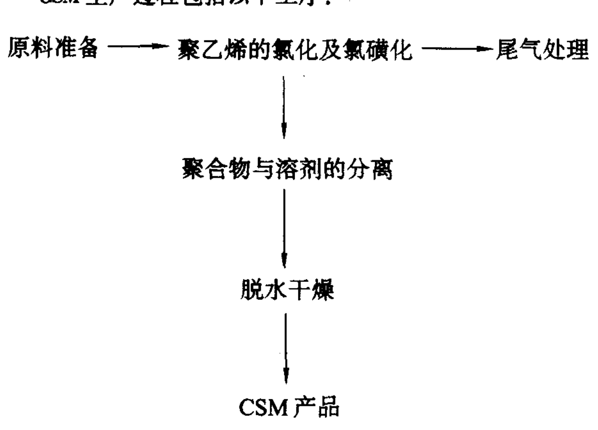
$$RSO_2+Cl \longrightarrow RSO_2CL$$

由上述个反应步骤可归纳出总反应式如下：

$$-\!\!\left(CH_2-CH_2\right)\!\!-_n+(n_1+m)Cl_2+mSO_2 \longrightarrow C_{2n}H(4n-n_1-m)Cl_{n1}(SO_2Cl)_m+(n_1+m)HCL$$

（2）工艺流程

CSM 生产过程包括以下工序：



（3）氯化及氯磺酰化过程

最简单的间断法流程如图 4.2-45 所示。溶剂按要求量加入反应釜中。然后加入定量的聚乙烯，用蒸汽间接加热溶解后，加热引发剂，通入氯气和二氧化硫的混合气体进行氯化和氯磺酰化反应。高密度聚乙烯的溶解与氯化应在 100～

150℃及0.1～0.5 MPa的压力下进行，使聚合物预氯化到含氯量为10%～30%，以增加溶解性，防止在60～80℃氯磺酰化反应时发生冻胶。高密度聚乙烯经预氯化后，用冷却水冷却至60～80℃，以氯气和二氧化硫的混合气体继续进行氯化和氯磺酰化反应达到要求的程度。用低密度聚乙烯时，其溶解和反应均可在60～80℃下进行。

反应生成的副产物氯化氢气体夹带的溶剂，经冷凝冷却器冷凝后回流入反应釜。达到预定氯化和氯磺酰化反应程度的聚合物溶液，用氮气吹出其中溶解的酸气或加入酸气接受体一类的物质以中和酸气。最后加入稳定剂缩水甘油醚或环氧树脂，制得CSM溶液。

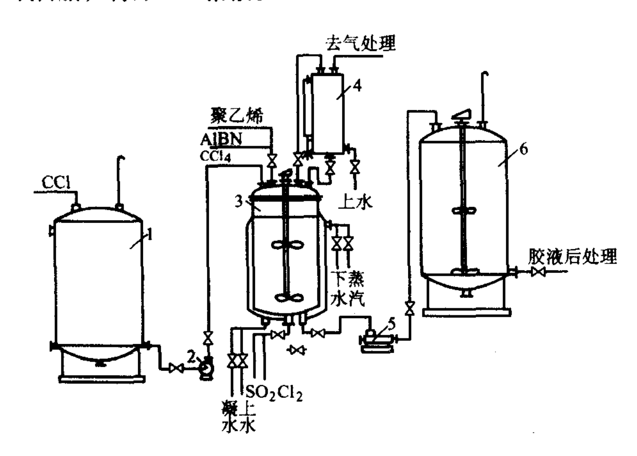


图4.2-45　氯乙烯氯化及氯磺酰化工艺流程
1—四氯化碳槽；2—四氯化碳泵；3—反应器；
4—冷凝器；5—胶液泵；6—胶液槽

(4) CSM与溶剂的分离

工业生产中都采用热水冷凝、水蒸气提溶剂、最后经挤压脱水和干燥得到CSM成品橡胶。具体过程：将胶液喷入凝聚釜内的热水中，胶液的溶剂迅速汽化，聚合物被逐渐浓缩，最后形成含少量溶剂（通常低于1%）而含水较多的多孔湿胶颗粒。

目前工业生产普遍采用釜式连续凝聚工艺过程（图4.2-46）。釜式凝聚工艺采用单釜或串联双釜凝聚。操作中胶液从釜中部喷入搅拌的热水中。热水连续从釜上部加入，凝聚的湿胶与热水从釜下部排出，或连续进入第二凝聚釜。溶剂及少量水蒸气从釜顶排出。

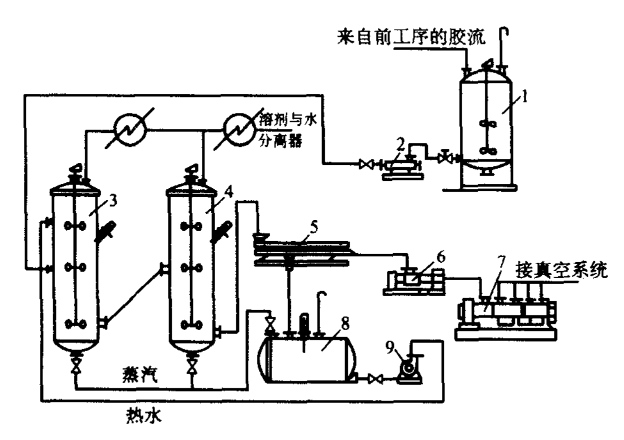


图4.2-46　凝聚、干燥流程
1—胶液槽；2—胶液泵；3，4—凝聚釜；5—螺旋挤压机；
6—脱水机；7—干燥机；8—热水槽；9—热水泵

(5) 脱水干燥过程

CSM的脱水干燥流程参见图4.2-46。

1）脱水　CSM湿胶含水量约50%～60%。工业生产中采用结构紧凑的螺杆挤压脱水，将其在80～110℃、3～6 MPa下脱水，使含水量降至6%～12%。

2）干燥　根据CSM的热塑性大、所含氯磺基的热稳定性差（130℃开始分解）等特点，含水量6%～12%的CSM可用多级真空膨胀挤压干燥机组（115～140℃）或连续箱式干燥器（温度90～100℃，停留1～3 h）将橡胶中的总挥发分降到1%以下。

8.1.3　氯磺化聚乙烯的种类

根据CSM的氯含量，其一般被分为通用级、低氯级和高氯级三类。

1）通用级CSM　通用级CSM主要包括Hypalon-40、40S、4085、610和LD99。这几个品级都是以高密度聚乙烯（HDPE）为原料，平均氯含量为35%。其耐热、耐油并有很好的加工性。可用于各种软管、管件、工业胶用辊和胶带、电线包覆、模制品和片材等。

2）低氯级CSM　低氯级CSM弹性体包括Hypalon-45和623等。其氯含量为24%，结晶度和强度高，并有很好的耐候性和低温柔性。可用于生产无支撑的屋顶隔板、水槽和槽连接器。

3）高氯级CSM　高氯级CSM材料主要有Hypalon-48。其以HDPE为原料，氯含量43%，主要用于生产汽车和空调软管。其耐油性好，去氟氯烃的密封性好。

4）其他　Dupont公司最新上市了Acsium级CSM材料。该CSM弹性体以线性低密度聚乙烯为原料，氯含量26%～30%。由于使用LLDPE，虽然其氯含量不高，材料的结晶性也很低。Acsium级材料可在很宽的温度范围内保持优异的动态特性，可用于生产自动定时带和传动带等。

8.2　结构与性能

8.2.1　分子链结构

聚乙烯是构成CSM分子的主链，其相对分子质量直接影响胶料的物理力学性能。相对分子质量过小，拉伸强度低；相对分子制质量增大，强度提高，但相对分子质量增大到一定程度后，CSM性能提高就不明显了。因此，一般采用的聚乙烯相对分子质量在2万～10万之间，其中，Hypalon-20、Hypalon-30为2万～4万的低密度聚乙烯；Hypalon-40、Hypalon-45为8万～10万的高密度聚乙烯。

氯原子的作用是取代聚乙烯分子中的部分氢，降低其结构规整度和结晶度，从而使其变得柔软而富有弹性。含氯量在27%～45%之间的聚合物硬度最小，强度较低；继续提高含氯量，聚合物的硬度和强度都上升。氯含量较高时，聚合物耐溶剂性、耐油性和耐老化性较好，在较高温度下抗拉强度也较高，但压缩永久变形以及脆性温度上升。

二氧化硫的主要作用是形成亚磺酰氯基（$-SO_2Cl$），以便进行交联。亚磺酰氯基的含量过高，则胶料容易焦烧。若以该基团的硫含量计算，一般不超过1.5%为宜。在硫含量为1%～5%（每100个碳原子有1～5个亚磺酰氯基）时，胶料有足够的可塑性，且具有良好的加工性能。

8.2.2　物理性质

CSM弹性体是一种强度低、有黏性的聚合物。相对密度为1.1，易溶于芳香烃及氯代烃，在酮、酯、环醚中的溶解度较低，不溶于酸、脂肪烃、一元醇及二元醇。CSM弹性体虽然可在潮湿的热空气中储存半年左右，但在121℃或更高的

温度下连续加热数小时，亚磺酰氯基会裂解，使硫化胶的物理力学性能降低。因此，生胶最好储存在干燥环境中，且温度不应过高，以防止聚合物吸湿及其亚磺酰氯基裂解。

CSM分子结构的特点是一种以聚乙烯作主链的饱和型弹性体。因而与其他饱和型弹性体一样，耐日光老化、耐臭氧及耐化学药品性远优于含双键的不饱和型弹性体。另外，由于氯的引入而使其具备难燃性和耐油性。同时，由于引入亚磺酰氯作交联点，更使之像通用橡胶那样易于硫化，这一点极有利于使其弹性充分发挥出来。

(1) CSM的优点

相比于其他不饱和型橡胶，CSM有如下突出优点。

1) 抗臭氧性能优异　用它制成的橡胶制品，不需要添加任何抗臭氧剂。在浓度为 100×10^{-6} 的臭氧中，试验100 h以上无龟裂。

2) 耐热老化性能优良　CSM的耐热温度可达约150℃，但这时应配用适当的防老剂。对于在120℃以下使用的制品，宜用防老剂BA（丁醛-苯胺缩合物）2份；用于120℃以上的制品，宜用2份防老剂BA与1份防老剂NBC（*N*，*N*-二正丁基二硫代氨基甲酸镍）并用。

3) 耐日光曝晒下的自然老化性能优越　CSM的耐候性能优良，特别是配用了适当的紫外线遮蔽剂的制品，可在大气中曝晒3年以上。

4) 物理力学性能良好　CSM弹性体不用炭黑补强就具有17 MPa的抗拉强度（表4.2-319）。CSM弹性体适于制造浅色的耐自然老化的制品。加入白色填充剂是为了改善胶料的工艺性能及某些物理力学性能。

5) 耐燃性能良好　由于CSM结构中含有氯原子，故能起防止延燃的作用，是一种仅次于氯丁橡胶的耐燃橡胶。

6) 耐化学药品性能良好　CSM的耐化学药品性能良好（见表4.2-320）。

表4.2-319　CSM的物理机械性能

项目	Hypalon-20	Hypalon-30	Hypalon-40	Hypalon-45	Hypalon-48
拉伸强度/MPa	6.9	13.8	17.2	17.0	13.8
断裂伸长率/%	150~500	100~400	200~500	200~500	200~500
抗撕裂强度/$kN\cdot m^{-1}$	49.0~58.8	—	—	—	—
磨耗/$cm^3\cdot km^{-1}$	0.06	—	—	—	—
硬度（邵氏A）	50	60	50	55	55

表4.2-320　对CSM仅有轻微影响或无影响的化学药品

化学药品	浓度（质量分数）/%	温度/℃	化学药品	浓度（质量分数）/%	温度/℃
氨	液体，无水	室温	甲醇	—	室温
金属铬液	—	60	矿物油	—	室温
铬酸	50	93	马达油（SAE10）	—	室温
铬酸	浓	室温	硝酸	20以下	70
癸二酸二乙酯	—	室温	硝酸	70	室温
甲醚	—	室温	硝酸	85	93
乙二醇	—	70	酸洗液	硝酸20%，HF4 4%	70
氯化铁	15	93	氢氧化钾	浓	室温
氯化铁	饱和	室温	重铬酸钾	20	室温
甲醛	37	室温	氢氧化钠	20	93
制冷剂-12	—	室温	氢氧化钠	50	70
盐酸	37	50	次氯酸钠	20	93
盐酸	48	70	二氧化硫	液状	室温
过氧化氢	50	100	硫酸	50以下	93
过氧化氢	88.5	室温	硫酸	80以下	70

7) 优异的耐油性能　CSM的耐油性能次于丁腈橡胶和氯丁橡胶。

8) 加工性好　CSM比天然橡胶、丁苯橡胶及其他橡胶有较大的热塑性，因此，可以用普通的橡胶设备进行加工，且不必进行塑炼。CSM还具有与各种橡胶并用，使后者的耐老化性能提高的特点。

(2) CSM的缺点

CSM虽具有很多宝贵性能，但也有不足之处，如压缩永久变形大，低温性能差，自黏性和互黏性差，耐油性能不如氯丁橡胶和丁腈橡胶，而且成本高，因此其发展受到一定的影响。

8.3　用途

8.3.1　建筑材料

CSM的一个主要用途就是用作工业池、槽、水库衬胶和单层屋面防水层。在这些用途中，CSM通常是以未硫化胶卷

材的形式使用，在施工现场粘合，在单层屋面防水材料方面，CSM 可与乙丙橡胶、PVC、改性沥青、氯丁橡胶及氯化聚乙烯相媲美。CSM 是优良的屋面材料，主要用于需要抗较多的油和化学品的工厂。

8.3.2 电缆绝缘材料

CSM 是多种电线电缆护套的理想材料。它比氯丁橡胶具有更好的耐热性，在有些电线电缆的应用中已部分代替了氯丁橡胶。用乙丙橡胶绝缘，CSM 保护套的电缆能满足 IEEE（国际电子和电气工程师协会）标准的要求，已被用于核电站中。PVC 与 CSM 共硫化制造耐天候或高温蠕变性能优异的热性胶料。CSM 薄膜与电解铁箔层可压制成电磁屏蔽膜。

8.3.3 汽车零部件

CSM 在汽车上主要用于空调、液压系统、排气控制、燃料管路和真空调节系统装置上的胶管。还可用作火花塞帽和点火线、汽车密封条、驾驶盘底漆等。

8.3.4 工业制品

CSM 在工业上用于制造具有特殊性能的管子、运输带、密封件等制品。如以 CSM 为内层制得的层压管对氟代烃冷冻剂渗透性低，适用于制冷剂输送管。制造 CSM-氟代橡胶层压管时，如加入过氧化物，可以大大提高层压制品的剥离强度，该层压制品适于制造输送、储存燃料油的管子和容器。

8.3.5 涂料

涂料用胶大约占我国 CSM 用量的 85%。采用 CSM 制做的涂料成膜物结构饱和，无发色基因存在，所以固化后的涂层具有卓越的耐氧化剂、耐臭氧、耐天候老化、耐紫外线、抗核辐射及优异的耐酸、碱、盐等性能。该涂料广泛用于遭受化工大气、介质腐蚀的化工设备、钢结构、管线、储罐、厂房建筑物、尿素硝酸胺造粒塔、煤气柜、污水池、乙烯火炬、栈桥、船舶以及核电站厂设备。该涂料施工方便，使用寿命比其他防腐涂料可延长 1～3 倍。吉林市防腐材料厂生产有单、双、三包装 20 余种 CSM 系列防腐涂料和防腐腻子。

8.4 改性

8.4.1 CSM 的硫化

CSM 分子链中不含双键，因此不能用通常的硫黄硫化体系进行交联。其分子链中的主要交联活性点是氯磺酰基团。此外，活性氯原子，以及由于放出氯化氢或同时放出氯化氢和二氧化硫而在主链中形成的双键，或者链中的活性氢原子等亦可充当活性交联点。因此，CSM 须采用有机或无机化合物进行硫化。该类硫化的特点是其可在广泛的范围内调节硫化胶性能。根据使用要求选定适宜的硫化体系具有十分重要的意义。CSM 常用的硫化体系组成和特性列于表 4.2-321 中。

表 4.2-321 CSM 常用的硫化体系

序号	硫化体系		组成/质量份		特点
I	金属氧化物体系	MgO 硫化体系	MgO	20	用于白色制品，不宜用于耐水和耐化学介质场合
			促进剂 TRA	2	
			硬脂酸	1	
		PbO 硫化体系	PbO	25	耐水、耐化学介质性能良好，只能用于黑色制品
			促进剂 TRA	2	
			促进剂 DM	0.5	
			硬脂酸	1	
		MgO/PbO 硫化体系	MgO	10	优良的耐热、耐油性能，只能用于黑色制品
			PbO	20	
			促进剂 TRA	2	
			促进剂 DM	0.5	
Ⅱ	多元醇硫化体系		季戊四醇	3	耐水、耐化学介质性能稍差，可用于白色制品
			MgO	4	
			促进剂 TRA	2	
			硬脂酸	1	
Ⅲ	环氧树脂硫化体系		环氧树脂	4	耐水性能较好，可用于白色制品
			促进剂 TRA	2	
			MgO	3	
			硬脂酸	1	
Ⅳ	过氧化物硫化体系		硫化剂 DCP	3.2	优良的压缩永久变形性能和耐热、耐油性能，可用于白色制品
			MgO	20	
			助硫化剂 TAIC	4	
			硬脂酸	1	
V	马来酰亚胺硫化体系		HVA-2	3	与过氧化物硫化体系相同，但拉伸强度和断裂生长率较低
			防老剂 AW	2	
			$Ca(OH)_2$	4	
			硬脂酸	1	

8.4.2 与无机粒子复合改性

CSM 常用的补强剂是炭黑。炭黑粒子越细，硫化胶拉伸强度越大，但加工安全性、流动性、回弹性、压缩永久变形等性能越差。故通常用软质、粒子较大的炭黑（如半补强炉黑、快压出炉黑、细粒子热裂炭黑、中粒子热裂炭黑等）。在彩色制品中一般用白炭黑、陶土、碳酸钙等无机填料。这些填料与炭黑相比，其硫化胶具有较低的强度、定伸应力、撕裂强度和耐磨性。

8.4.3 与其他聚合物共混改性

CSM 可以和其他聚合物共混达到改性目的。其中，研究得较多的是 CSM 与另一种橡胶（如 SBR）复合形成 IPN 网络结构，从而降低的压缩永久变形。CSM 与氟橡胶共混，可改善共混胶料的加工性能。CSM 与乙丙橡胶共混，可改善硫化胶的力学性能和热物理特征。CSM 与 PVC、PU 在挤出机中掺混后硫化可制造改善耐油、耐臭氧的硫化胶。此外，CSM 还可与高苯乙烯树脂、氯化聚乙烯、EVA 等树脂并用，以改善硫化胶的刚性和压出性等。

8.5 配方

由于 CSM 具有优异的耐自然老化及耐臭氧性、耐热性、色泽稳定性、耐腐性和阻燃性，被广泛应用于白胎侧、胶带、胶管、胶辊、胶布、建筑材料、电线电缆和电气零件。CSM 的配方除包括 9.5 节所述的硫化体系和无机刚性粒子外，通常还需加入加工助剂，如增塑剂等。

1）增塑剂　CSM 与天然橡胶、顺丁橡胶等二烯类橡胶相比，纯胶具有较高的硬度，为了使硫化胶得到相同的硬



度，需要使用较多的增塑剂。通常使用相容性好、价格较低的芳烃油，在需要耐低温的场合，则使用酯类增塑剂。

2）其他加工助剂 通常使用的微晶石蜡、低分子聚乙烯、硬脂酸等，也可作为 CSM 的加工助剂。在使用 PbO 硫化时，用硬脂酸作加工助剂需要注意焦烧问题。在需要高黏着性的场合可采用古马隆树脂、芳烃油作增黏剂。CSM 本身具有良好的耐老化性能，一般可不用防老剂，在要求特别耐高温的场合，可用二丁基二硫代氨基甲酸镍（ZDBD）作防老剂，用量不超过3 份。

CSM 应用配方举例见表 4.2-322 至表 4.2-340。

表 4.2-322 Hypalon 耐热胶带的配方 份

原材料	擦胶胶料	贴胶胶料	覆盖胶胶料	原材料	擦胶胶料	贴胶胶料	覆盖胶胶料
Hypalon-20	100.0	100.0	100.0	半补强炉黑	5.0	5.0	5.0
氢化松香	2.5	2.5	2.5	聚合型胶黏剂	30.0	30.0	—
防老剂 NBC	1.0	1.0	1.0	软化剂	20.0	10.0	10.0
防老剂 Antox	2.0	2.0	2.0	聚乙烯	—	6.0	3.0
一氧化铅	20.0	20.0	20.0	促进剂 DM	1.0	1.0	0.5
氧化镁	10.0	10.0	10.0	促进剂 Tetron A	—	—	0.75
细粒子沉淀碳酸钙	60.0	80.0	50.0				

表 4.2-323 食品用传送带配方

原材料	用量/份	原材料	用量/份
Hypalon-20	100.0	二氧化钛	10.0
氢化松香	2.5	操作油	10.0
氧化镁	20.0	促进剂 Tetron A	1.0
硬质陶土	50.0		

表 4.2-324 普通传送带配方

原材料	用量/份	原材料	用量/份
Hypalon-40	100.0	半补强炉黑	40.0
一氧化铅	25.0	聚合型增韧剂	20.0
聚乙烯	4.0	促进剂 Tetron A	1.25
热裂法炭黑	40.0	促进剂 DM	0.5

表 4.2-325 CSM 纯胶胶管配方之一

原材料	用量/份	原材料	用量/份
Hypalon-40	100.0	氯化石蜡	5.0
一氧化铅	20.0	铬黄	2.0
氧化镁	10.0	防老剂 NBC	3.0
轻质碳酸钙	60.0	促进剂 DM	0.5
高速机油	5.0	四硫化双五亚甲基秋兰姆	0.8
二氧化钛	10.0		

表 4.2-326 CSM 纯胶胶管配方之二 份

原材料	压出胶料	包布胶料	原材料	压出胶料	包布胶料
Hypalon-20	100.0	100.0	聚合型增韧剂	—	10.0
氢化松香	2.5	2.5	操作油	5.0	—
一氧化铅	4.0	20.0	促进剂 DM	2.0	2.0
硬质陶土	45.0	—	石蜡油	3.0	—
沉淀碳酸钙	—	85.0			

表 4.2-327 蒸气胶管外层配方

原材料	用量/份	原材料	用量/份
Hypalon-20	100.0	中热裂法炭黑	40.0
氢化松香	5.0	聚合型增韧剂	10.0
防老剂 Antox	2.0	聚乙烯	3.0
防老剂 NBC	1.0	促进剂 Tetron A	0.75
一氧化铅	20.0	促进剂 DM	0.5
氧化镁	10.		

表 4.2-328 耐候胶管外层胶配方

原材料	用量/份	原材料	用量/份
Hypalon-20	100.0	细粒子沉积碳酸钙	50.0
氢化松香	2.5	促进剂 DM	0.6
硬脂酸镉	2.0	着色剂	根据要求
一氧化铅	25.0		



表 4.2-329　普通胶管内层胶料和耐候胶管外层胶配方　　份

原材料	普通胶管内层胶料	耐候胶管外层胶料	原材料	普通胶管内层胶料	耐候胶管外层胶料
Hypalon-40	100.0	100.0	聚乙二醇	—	5.0
一氧化铅	25.0	—	磷酸三甲苯酚酯	—	15.0
聚乙烯	—	4.0	操作油	15.0	—
环氧树脂	—	5.0	操作树脂	15.0	—
热裂法炭黑	140.0	—	着色剂	—	根据需要
二氧化钛	—	25.0	促进剂 DM	0.5	—
天然白垩	—	100.0	促进剂 Tetrone A	2.0	2.0

表 4.2-330　CSM 工业胶辊外层胶料配方　　份

原材料	耐热、抗撕裂性胶料	耐油耐生热性胶料	原材料	耐热、抗撕裂性胶料	耐油耐生热性胶料
Hypalon-40	100.0	100.0	高耐磨炉黑	—	40.0
防老剂 NBC	3.0	—	聚合型增韧剂	—	20.0
聚乙烯	3.0	4.0	操作油	15.0	—
一氧化铅	20.0	25.0	操作树脂	5.0	—
氧化镁	10.0	—	促进剂 DM	0.5	0.5
二氧化钛	10.0	—	促进剂 Tetrone A	1.5	2.0
软质陶土	50.0	—			

表 4.2-331　耐热胶辊配方　　份

原材料	无炭黑胶料		含炭黑胶料		原材料	无炭黑胶料		含炭黑胶料	
Hypalon-20	100.0	100.0	100.0	100.0	硬质陶土	25.0	25.0	20.0	40.0
氢化松香	2.5	2.5	2.5	2.5	增塑剂（Sundex 53）	30.0	10.0	30.0	—
防老剂 Antox	2.0	—	—	2.0	增塑剂（Kenflex A）	10.0	—	—	10.0
一氧化铅	20.0	20.0	20.0	20.0	聚乙烯	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化镁	10.0	20.0	20.0	10.0	促进剂 DM	0.75	—	—	0.75
中热裂解法炭黑	—	—	7.0	15.0	促进剂 Tetrone A	0.75	1.0	1.0	0.75

表 4.2-332　电线、电缆用 CSM 胶料配方之一

原材料	用量/份	原材料	用量/份
Hypalon-40	100.0	石蜡	17.0
硬质陶土	60.0	一氧化铅	40.0
易操作炭黑	15.0	防老剂 NBC	2.0
易操作树脂	10.0	促进剂 Tetron A	2.0
防老剂（Heliozone）	10.0	促进剂 DM	1.0
操作油	17.0		

表 4.2-333　电线、电缆用 CSM 加料配方之二　　份

原材料	1	2	原材料	1	2
Hypalon-40	100.0	100.0	防老剂（Heliozone）	2.0	2.0
一氧化铅	25.0	30.0	氢化松香	2.5	3.0
硬质陶土	60.0	60.0	氯化石蜡	—	15.0
二氧化钛	25.0	—	促进剂（LD-339）	3.0	—
邻苯二甲酸二葵酯	12.0	—	促进剂（LD-366）	—	3.0
凡士林	3.0	3.0			

表 4.2-334　CSM 胶布配方　　份

原材料	工业帐幕胶料	汽车帐幕胶料	原材料	工业帐幕胶料	汽车帐幕胶料
Hypalon-40	100.0	100.0	水和氧化铝	40.0	—
氢化松香	2.5	—	磷酸三辛酯	10.0	—
聚乙烯	4.0	4.0	天然白垩	—	40.0
三碱式马来酸铅	40.0	—	硬脂酸镉	0.5	—
氧化镁	—	4.0	促进剂 Tetrone A	—	2.0
二氧化钛	30.0	30.0			



表 4.2-335　适于在热水、水分和射线共同作用下反应堆用橡胶制品配方　份

原材料	1	2	3	4	原材料	1	2	3	4
Hypalon-40	100.0	100.0	100.0	100.0	聚烯树脂	100.0	100.0	100.0	100.0
一氧化铅	40.0	20.0	40.0	40.0	增塑剂（Sundex 53）	20.0	20.0	20.0	20.0
氧化镁	10.0	—	—	—	低分子聚乙烯	4.0	4.0	4.0	4.0
促进剂 M	1.0	1.0	1.0	1.0	聚乙二醇混合物	4.0	4.0	4.0	4.0
促进剂 Tetrone A	1.5	1.5	1.5	1.5	半补强炉黑	25.0	25.0	25.0	25.0
防老剂 NBC	1.0	1.0	1.0	1.0	快压出炉黑	15.0	15.0	15.0	15.0

表 4.2-336　Hypalon 胶鞋底的配方

原材料	用量/份	原材料	用量/份
Hypalon-40	100.0	增塑剂	20.0
氧化镁	10	硬脂酸	2.0
季戊四醇	5.0	石蜡	2.0
白炭黑	57.0	促进剂 Tetron A	2.0
油酸丁酯	20.0	着色剂	根据需要
聚苯乙烯共聚物	12.0		

表 4.2-337　CSM 海绵配方

原材料	用量/份		原材料	用量/份	
	模压胶料	压出胶料		模压胶料	压出胶料
Hypalon-20	50.0	50.0	蜡	—	20.0
Hypalon-40	50.0	50.0	发泡剂（Unicel ND）	15.0	15.0
氧化镁	5.0	5.0	促进剂 Tetrone A	0.4	2.0
二氧化钛	10.0	10.0	二甲苯胺	—	0.75
凡士林	3.0	3.0	季戊四醇	10.0	10.0
白垩	100.0	100.0			

表 4.2-338　CSM 硬制胶制品配方　份

原材料	1	2	3	原材料	1	2	3
Hypalon-30	100.0	100.0	100.0	氯化石蜡	5.0	—	—
氧化镁	20.0	20.0	20.0	二氧化硅	25.0	25.0	40.0
促进剂 Tetrone A	10.0	—	—	环氧树脂	—	20.0	40.0
硬化剂（Tipure R-610）	35.0	35.0	35.0	邻苯二酸酐	—	20.0	40.0
低分子聚乙烯	3.0	3.0	3.0				

表 4.2-339　CSM 压出制品配方　份

原材料	耐热性制品	耐化学药品性制品	着色制品		原材料	耐热性制品	耐化学药品性制品	着色制品	
			单用胶料	并用胶料				单用胶料	并用胶料
Hypalon-2	100.0	100.0	100.0	50.0	硬质陶土	—	60.0	—	—
白绉片	—	—	—	50.0	二氧化钛	—	—	25.0	5.0
硬脂酸	—	—	—	1.0	软化剂	10.0	5.0	10.0	10.0
防老剂 NBC	—	—	—	1.0	石蜡油	3.0	3.0	3.0	3.0
防老剂 Antox	2.0	—	—	—	促进剂 DM	0.5	2.0	—	1.25
氢化松香	2.5	2.5	2.5	1.25	防老剂（Heliozone）	2.0	—	2.0	2.0
氧化镁	10.0	—	20.0	5.0	促进剂 A	—	—	—	0.2
氧化锌	—	—	—	10.0	硫黄	—	—	—	1.0
细粒子沉淀碳酸钙	50.0	—	50.0	25.0					



表 4.2-340　CSM 白色或彩色压出制品配方　份

原材料	1	2	3	4	5	6	7
Hypalon-40	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	1.00.0
氧化镁	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
白垩	30.0	75.0	50.0	30.0	100.0	90.0	30.0
二氧化硅	—	10.0	—	—	—	20.0	30.0
邻苯二甲酸二辛酯	25.0	35.0	15.0	7.0	14.0	15.0	25.0
季戊四醇	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
促进剂（Tetrone A）	2.0	2.0	2.0	2.0	2..0	2.0	2.0

8.6　牌号

CSM 因结构、分子量和含氯量不同而性能和用途各异。国内外均以品种牌号来表示它们结构和性能的差别。

8.6.1　品种牌号的标志及含义

我国国家标准 GB 5576－85“合成橡胶的命名”规定了 CSM 的命名及牌号编制规则。参照了国际标准 ISO1629－1976（E）及 ASTM D1418－56，命名法按主链化学结构分类：M 为聚亚甲基主链饱和橡胶，C 表示橡胶大分子中含氯，S 表示橡胶大分子中含硫，因此以 CSM 表示。其特征结构含硫及性能特点用四位数表示。前两位数为聚合物含氯量百分数的低限值；第三位数字表示原料聚乙烯种类，即 0 为高密度聚乙烯，1 为低密度聚乙烯；第四位数字表示生胶的门尼黏度，即 0 表示门尼黏度不作特殊控制（通常为 30～60），其他数字则表示生胶门尼黏度低限值的十位数字。按上述编制规则，以 CSM3305 为例，即表示这种 CSM 的含氯量低限值为 33%，用高密度聚乙烯制得，其门尼黏度的低限值为 50。我国 CSM 的新旧牌号对照列于表 4.2-341。

表 4.2-341　我国 CSM 的新旧牌号对照

国家标准牌号	企业牌号	前化工部标准牌号
CSM2300	CSPE-45	LHYJ-23
CSM2910	CSPE-20	LHYJ-29
CSM3304	CSPE-40S	LHYJ-33S
CSM3305	CSPE-40	LHYJ-33
CSM3308	CSPE-40HV	LHYJ-33HV
CSM4010	CSPE-30	LHYJ-401
CSM4008	CSPE-48	LHYJ-400

8.6.2　国内外氯磺化聚乙烯的主要生产商和产品

国内外商品 CSM 的主要生产厂商及部分产品牌号见表 4.2-342～表 4.2-343。

表 4.2-342　我国吉化电石厂和湖南益阳化工一厂产品牌号

项目	CSM 牌号						
	CSM2910	CSM4010	CSM2304	CSM3304	CSM3305	CSM3308	CSM4008
含氯量/%	29～33	40～45	23～27	33～37	33～37	33～37	40～45
原料聚乙烯类型	低密度	低密度	高密度	高密度	高密度	高密度	高密度
门尼黏度（$ML_{1+4}^{100℃}$）	按需要控制	按需要控制	40～50	40～50	50～60	80～90	80～90

表 4.2-343　美国 Dupont 陶氏弹性体公司（DuPont Dow Elastomer L. L. C.）产品牌号

牌号	氯含量/%	硫含量/%	相对密度	门尼黏度（$ML_{1+4}^{100℃}$）
Hypalon-20	29	1.4	1.14	28
Hypalon-30	43	1.1	1.27	30
Hypalon-40	35	1.0	1.19	56
Hypalon-45	24	1.0	1.08	37
Hypalon-48	43	1.0	1.26	78
Hypalon-623	24	1.0	1.08	21
Hypalon-4085E	35	1.0	1.17	90
Hypalon-40S	35	1.0	1.17	46
Hypalon-LD99	35	1.0	1.17	30



8.6.3 国内外主要的氯磺化聚乙烯品种和性能

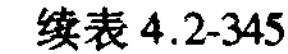
国内外主要的商品 CSM 的品种和性能见表 4.2-344 和表 4.2-345。

表 4.2-344 国产 CSM 的品种和性能

项目			聚合物类型			
			CSM2910（CSPE-20）	CSM4010（CSPE-30）	CSM3303、3304、3305、3308（CSPE-20）	CSM2300（CSPE-45）
聚合物的性状	颜色，形状		白色，薄片	白色，薄片	白色，薄片	白色，薄片
	气味		无	无	无	无
	储存稳定性		优	优	优	优
加工特性	压出		可～良	可～良	优	优
	成形		良	良	优	优
	压延		可～良	可～良	优	优
溶液特性	溶解度		溶于酮、芳香烃溶剂	易溶于酮、芳香族溶剂	难溶	难溶
	黏度		中	低	很高	—
硫化胶性能	硬度（邵尔 A）		50	60	50	55
	室温下拉伸强度/MPa	炭黑胶料	>17.3	>20.7	>24.1	>20.6
		无机填料胶料	>17.3	>17.3	>20.6	>19.2
	断裂伸长率/%		150～500	100～400	200～500	200～500
	压缩变形(70℃、2 h)/%		<25	<35	<20	<20
	回弹率/%		>60	<50	>50	>65
	不透气性		非常好	极优	非常好	非常好
	色稳定性		优	优	优	优
	低温特性		良	劣	良	良
各种抗耐性	抗撕裂性		良	好	优	好
	耐磨耗性		优	优	优	优
	抗屈挠性（切口生长）		好	良	好	优
	耐热老化		非常好	良	非常好	非常好
	耐燃性		好	优	好	好
	耐臭氧性		优	优	优	优
	耐候性		优	优	优	优
	耐化学药品性		优	良	优	优
	石油		可	优	良	可
	芳香族溶剂		劣	劣	良	良
	醇		优	优	优	优

表 4.2-345 美国 DuPont 公司的 Hypalon 品种和性能

项目		Hypalon-20	Hypalon-30	Hypalon-40	Hypalon-4085	Hypalon-45	Hypalon-48
聚合物的性状	外观	淡黄～白色薄片	淡黄～白色薄片	淡黄～白色薄片	淡黄～白色薄片	淡黄～白色薄片	淡黄～白色薄片
	气味	无	无	无	无	无	无
	储存稳定性	优	优	优	优	优	优
加工性能	压出性	好	很少应用	优	优	很好	很好
	压延性	适用于擦胶和刮胶	很少应用	适用于压片和层贴	好	很好	好
	溶解性	在酮芳香族溶剂中有中等溶解性	在酮芳香族溶剂中溶解性大	难溶	难溶	难溶	在酮芳香族溶剂中有中等溶解性



续表 4.2-345

项目			Hypalon-20	Hypalon-30	Hypalon-40	Hypalon-4085	Hypalon-45	Hypalon-48
硫化胶物理机械性能	硬度（邵尔 A）		50	60	50	50	55	55
	拉伸强度/MPa	炭黑胶料	>10.3	>13.8	>20.7	>24.1	>17.2	>20.7
		无机填充胶料	>6.90	>13.8	>17.2	>24.1	>17.2	>13.8
	断裂伸长率/%		150～500	100～400	200～500	200～500	200～500	200～500
	压缩变形(22 h×70℃)/%		<35	<55	<20	<20	<20	<30
	回弹性/%		>60	<50	>65	>65	≥65	<50
	气密性		很好	优	很好	很好	很好	优
电性能	电阻率		在低电压下很好	—	很好	很好	很好	好
	绝缘强度		很好	—	很好	很好	很好	很好
抗耐性	撕裂性		良	好	很好	很好	好	好
	耐磨耗性		很好	优	优	优	优	很好
	耐屈挠性（切口增长）		好	良	好	好	很好	好
	低温适应性		很好	良	很好	很好	很好	良
耐环境性	耐热性		121℃下优秀，149℃下好					
	耐燃性		好	很好	好	好	好	很好
	耐臭氧性		优	优	优	优	优	优
	耐候性		优	优	优	优	优	优
液体介质实用性	ASTM3 号油(70 h、100℃)		良	很好	好	好	良	很好
	室温下的含氧酸		好	好	很好	很好	好	很好
	芳香族溶剂		很好	很好	很好	很好	很好	很好
	醇		很好	很好	很好	很好	很好	很好

9　氯化聚乙烯橡胶（CPE）

9.1　合成与分类

氯化聚乙烯是乙烯、氯乙烯和 1，2-二氯乙烯三元共聚物，目前氯化聚乙烯工业化生产通常使用的方法有溶剂法、气相法以及水相悬浮法等三种。

1）溶液法　将氯乙烯和氯化烃加入带搅拌器的玻璃衬里反应釜中，充氮除去空气，加热制成 5%～10% 的溶液。在一定温度及回流下通氯气反应后，倾入沉淀剂中，回收溶剂，分离出氯化聚乙烯，经洗涤、干燥后即得制品。

溶液法常用的引发剂有紫外线、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、三氯化铁、三氯化铝、碘等。溶剂除四氯化碳和三氯甲烷外，也有用三氯乙烷、四氯乙烷和氯苯等的。原料一般采用高压聚乙烯，也可用低压聚乙烯。可以一次氯化，也可分段氯化。溶液法在氯化聚乙烯生产中历史最久，工艺成熟，对原料聚乙烯的粒度要求不高，工艺控制条件较简单，制得的氯化聚乙烯产品中氯的分布均匀，容易得到无定型的橡胶弹性体。但是物料分离和溶剂回收需要装置较多，干燥设备也较复杂，成本较高，溶剂对人体的毒害不易防护，而且成品中残留的溶剂难以完全除净，混炼时有气味，颜色发黄，不易制得白色制品，除用于制取涂料、胶黏剂产品外，其他较少采用。

2）气相法　气相法有固定床法和流体床法两种，后者应用相对较多。一般将悬浮状的细粉状聚乙烯（粒径为 5～20 μm）和无机或有机分散剂、抗静电剂、引发剂（偶氮二异丁腈等）等加入搅拌床或流体床反应器内，直接通氯气进行反应。提高温度，反应进程加快。为防止结块和焦化从而维持聚乙烯粉末在氯化时呈自由流动状态，可在聚乙烯中填充不会被氯化的水溶性无机粉末，或能被酸洗去的无机粉末，待反应结束后洗去添加物，经干燥后即得产品。

流体床法对工艺和安全技术的要求比较严格。由于该法能连续氯化，故生产能力较大，但在聚乙烯熔点附近氯化易引起物料黏结和焦化，未反应的氯气和氯化氢的回收比较困难，目前工业化技术尚在开发中，因此采用此法生产的公司较少。

3）水相悬浮法　水相悬浮法得到广泛应用是在高密度聚乙烯出现之后，现已发展成为当前氯化聚乙烯的主要生产方法。聚乙烯粉在助剂作用下均匀悬浮在水或酸类、盐类的水溶液中，搅拌下通入氯气。悬浮液中聚乙烯的含量为 5%～20%，它可悬浮于溶液中，保证悬浮液在反应过程中具有抗附聚并防止起泡沫。反应液中还加有表面活性剂以及防止静电荷积聚的季铵盐等，使用的引发剂与用溶液法生产时基本相同。

当反应温度高于聚乙烯结晶相的熔点时（110℃以上），反应进行比较均匀。但在此条件下，必须要防止反应物颗粒发生附聚，因此常将聚乙烯的氯化分段进行：首先在低于聚乙烯软化点的温度下使氯化程度达到 10%～20%，然后提高温度，使氯化程度提高到规定的水平。产品的均匀性与聚乙烯的细度有较大的关系，并且需在 1 MPa 以下的压力下进行氯化。

水相悬浮法工艺反应平稳，易于控制，产品为白色粉末，便于储运使用，其缺点是对设备要求具有良好的耐腐蚀性；原料需要进行粉碎，制品的氯化均匀度不及使用溶液法制得的氯化聚乙烯。

水相悬浮法的生产流程及几种典型制造工艺见图4.2-47。

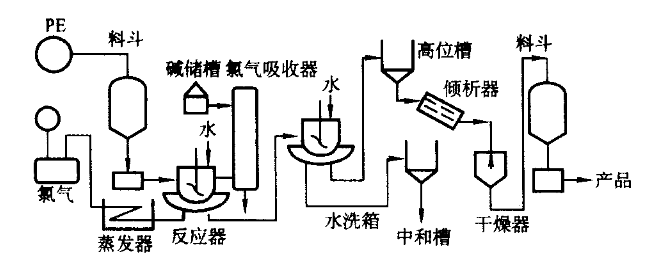


图4.2-47 水相悬浮法氯化聚乙烯生产流程

在耐压搪瓷反应釜中依次加入净水、聚乙烯粉、引发剂及其他助剂。强烈搅拌使聚乙烯在水相介质中均匀分散，于规定温度下通氯反应。当氯气通入量达到控制量时，停止通氯。反应完成后，除去未反应氯气。反应物料经降温后排入水洗槽。经脱酸、水洗、中和、离心甩水、干燥，即得白色粉状产品。还有一种后处理工艺，氯化产物在脱酸水洗（除去游离酸）后，不经稀热碱液（或热水）洗涤，经离心后直接进入沸腾床设备，在干燥过程中以热风来驱除物料内部的吸附酸。为防止物料在干燥过程中黏结，需加入隔离剂和抗静电剂。干燥后的产品有时需填加一些助剂来改善其热稳定性和储存稳定性。

因此，氯化聚乙烯可根据氯化工艺的不同，通过改变反应条件来控制氯的分布。尽管氯含量相同，也会得到非结晶性的橡胶状弹性体及适度结晶的不同性能的氯化聚乙烯。

9.2 结构与性能

9.2.1 分子链结构

氯化聚乙烯的分子结构具有与原料聚乙烯相同的主链结构，只是主链碳原子上的部分氢原子被氯原子取代。氯化聚乙烯的分子结构中不存在不饱和键，可看作是乙烯、氯乙烯和1，2-二氯乙烯的三元共聚物，只有在氯含量很高（氯碳原子比>0.7）时，偏二氯乙烯型链节才有可能存在。

按照氯原子在大分子链上的分布状况，氯化聚乙烯有两种典型的结构：一种是氯原子在分子链上无规则均匀分布，为无定形弹性体；另一种是氯原子在分子链上呈无规则不均匀的嵌段分布，为硬质塑料。上述两种典型结构的不同组合便形成了一系列不同性质的氯化聚乙烯。图4.2-48表示的氯化聚乙烯分子链节结构随氯含量变化的情况。

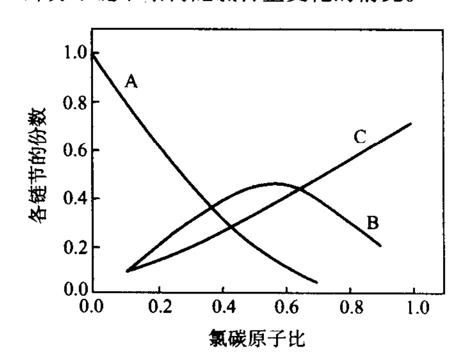


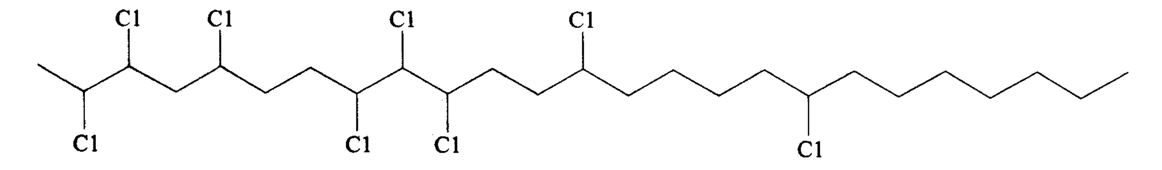
图4.2-48 乙烯（A）、氯乙烯（B）、二氯乙烯（C）链节在氯化过程中的变化

氯化时温度不同可得到不同构型的嵌段氯化聚乙烯，有下列四种情况。

1）在聚乙烯熔点以上温度进行溶液或水相悬浮氯化时，氯在聚乙烯分子中呈无规分布：

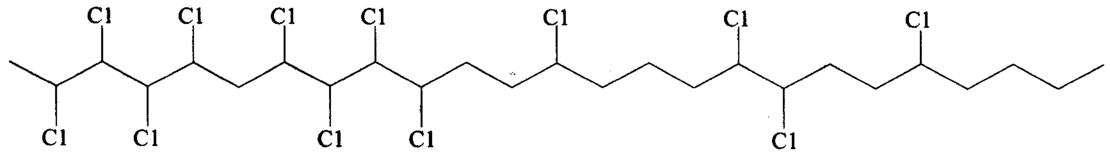
Cl Cl Cl Cl

2）在聚乙烯熔点以下水相悬浮氯化时，氯在聚乙烯分子中分布为：



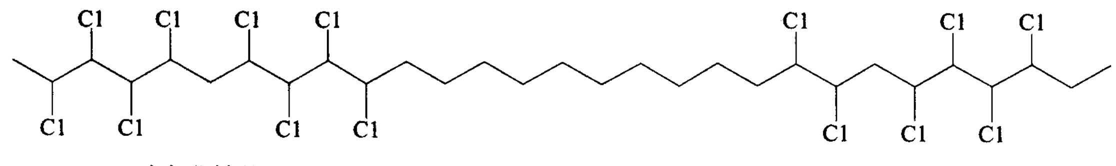
高氯化段　　　　低氯化链段

3）先在聚乙烯熔点以下水相悬浮氯化，然后在熔点以上氯化，氯在聚乙烯分子中分布为：



高氯化链段　　　　低氯化链段

4）先在聚乙烯熔点以上溶液氯化，再在熔点以下氯化，氯在聚乙烯分子中的分布为：



高氯化链段　　　　少量未氯化结晶链段　　　　低氯化链段

氯化聚乙烯的分子结构比直接由单体聚合或缩聚合成的高聚物的分子结构复杂得多，影响其结构的因素除原料聚乙烯外，还与氯化方法、反应条件和氯化程度等有关。



9.2.2 聚集态结构

氯化聚乙烯分子的聚集态随氯化程度的提高而逐渐变化。极性氯原子的引入破坏了聚乙烯结构的规整性，增加了分子间距离。当均匀氯化的氯含量超过25%时，聚乙烯便由高度结晶的聚集态转变为松散的无定形结构。当氯含量超过45%后，随着氯含量的增高，分子间作用力增大，分子链内旋转受阻，氯化聚乙烯分子链又逐渐变为类似聚氯乙烯分子的刚性链。氯化聚乙烯结晶度与氯含量的关系如图4.2-49所示。

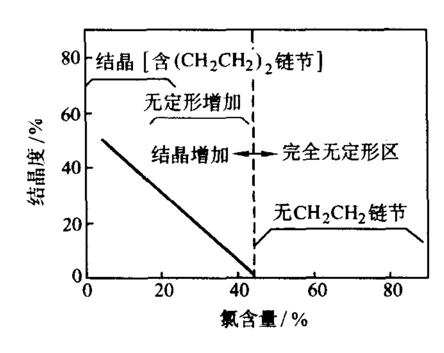


图4.2-49 氯化聚乙烯结晶度与氯含量的关系

9.2.3 物理性质

氯化聚乙烯随聚乙烯氯化程度、氯化工艺不同，可得到不同的含氯量的一系列产品，而不同含氯量的氯化聚乙烯，又有不同的性能，如氯化聚乙烯含氯量从0~70%，可表现为塑料、橡胶、软的弹性体、革状、硬塑料、脆塑料等。

由于氯化聚乙烯分子链柔韧，在常温和非交联情况下具有一系列橡胶特性。氯化聚乙烯具有极性，与各种极性和非极性聚合物有良好的相容性。其硫化胶的抗拉强度、扯断伸长率、耐屈挠性、耐磨耗性都较好。氯化聚乙烯与各种橡胶的电性能比较见表4.2-346。

表4.2-346 各种硫化胶的电性能

项　　目	相对介电常数 ε	介质损耗 tan 因数	体积电阻率/Ω·cm	交流击穿电压强度/MV·m⁻¹	直流击穿电压强度/MV·m⁻¹
天然橡胶	3.0~4.0	0.5~2.0	10^{14}~10^{15}	20~30	45~60
丁苯橡胶	3.0~4.0	0.5~2.0	10^{14}~10^{15}	20~30	45~60
顺丁橡胶	3.0~4.0	0.5~2.0	10^{14}~10^{15}	20~30	45~60
丁基橡胶	3.0~4.0	0.4~1.5	10^{15}~10^{16}	25~35	55~70
二元乙丙橡胶	2.5~3.5	0.3~1.5	10^{15}~10^{16}	35~45	70~100
三元乙丙橡胶	2.5~3.5	0.3~1.5	10^{15}~10^{16}	35~45	70~100
氯丁橡胶	5.0~8.0	2.0~20	10^{12}~10^{13}	15~20	—
丁腈橡胶	5.0~12.0	2.0~20	10^{10}~10^{11}	—	—
氯磺化聚乙烯	4.0~5.0	2.0~10	10^{12}~10^{14}	20~25	—
氯化聚乙烯	4.0~6.0	2.0~10	10^{12}~10^{14}	20~25	—
硅橡胶	3.0~4.0	0.5~2.0	10^{13}~10^{16}	20~30	—
氟橡胶	3.0~6.0	2.0~10	10^{12}~10^{13}	20~25	—
聚硫橡胶	4.0~6.0	2.0~10	10^{13}~10^{14}	15~20	—
聚氯乙烯	6.0~8.0	10~20	10^{12}~10^{14}	25~35	—
聚乙烯	2.2~2.4	0.02~0.04	$>10^{16}$	45~65	—

9.2.4 化学性质

1）较好的耐热老化性　氯化聚乙烯是饱和结构的聚合物，同时氯呈无规则分布，在受热作用时不致引起连锁脱氢反应，这是氯化聚乙烯比聚氯乙烯热稳定性优越的原因。氯化聚乙烯与聚氯乙烯受热作用下脱氯化氢的比较以及不同残存结晶率的氯化聚乙烯的脱氯化氢比较见图4.2-50。

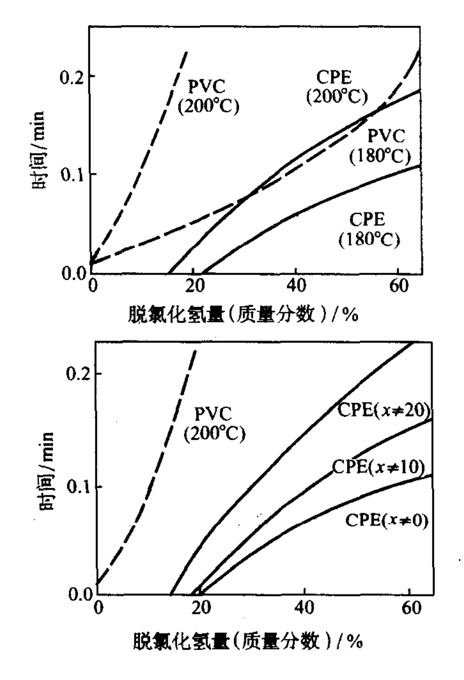


图4.2-50 氯化聚乙烯与聚氯乙烯受热脱氯化氢性能比较
（x为残存结晶率，CPE含氯量40%）

在要求耐热时，应对氯化聚乙烯的品种、硫化体系、填充剂、增塑剂、稳定性等作适当的选择，以取得更好的效果。一般选用氯含量少的氯化聚乙烯，在硫化体系中用有机过氧化物硫化体系，耐热稳定剂选用环氧树脂。

2）良好的耐臭氧及耐老化性能　氯化聚乙烯硫化胶具有良好的耐臭氧和耐候老化性能，它能经受起400×10^{-6}的臭氧浓度的苛刻条件的试验，其耐臭氧老化龟裂较三元乙丙橡胶、氯丁橡胶优良。例如在以3份氧化镁为稳定剂、白炭黑为填充剂的胶料中，添加5份及15份炭黑或钛白粉的黑色及白色硫化胶，经天候老化仪2 800 h的氙光照射后，在配方中含炭黑的硫化胶，抗拉强度及扯断伸长率长时间几乎都没有变动，而使用钛白粉着色的硫化胶的这些性能，在初期有所下降，随后渐趋平坦，硫化胶的硬度增大也有相似的规律。

3）较好的耐溶剂及耐油性能　氯化聚乙烯对脂肪族碳氢化合物、乙醇和酮类有很好的抗耐性，而在芳香烃及氯化烃中严重膨胀，这类溶剂是氯化聚乙烯的良溶剂，可选择其中适当的品种来制造浆料。

氯化聚乙烯有一定的耐油性，它在各种典型油料中于不同温度下浸泡7天后的性能变化如表4.2-347所示。

表4.2-347 氯化聚乙烯耐油性能

项　　目	试验温度/℃	质量变化/%	体积变化/%	抗拉强度变化率/%	扯断伸长率变化率/%	硬度变化
ASTM1号油	100	-8	-10	+3	-10	+9
	125	-7	-11	+5	-13	+9
	150	-7	-7	+1	-45	+11



续表 4.2-347

项　目		试验温度/℃	质量变化/%	体积变化/%	抗拉强度变化率/%	扯断伸长率变化率/%	硬度变化
ASTM2 号油		100	+12	+19	+6	-2	-11
		125	+15	+22	+3	-3	-13
		150	+16	+25	+1	-32	-13
ASTM3 号油		100	+23	+36	-16	-12	-19
		125	+29	+43	-36	-8	-25
		150	+41	+60	-66	-15	-36
燃油	1号	23	-1	+4	-17	-12	-8
	2号	23	+19	+38	-48	-35	-21
液压油		100	-3	-4	+1	-10	+1
发动机油		100	-3	-2	-6	-33	+1

4）较好的阻燃性　氯化聚乙烯具有不延燃性，在火焰的作用下会被一层能阻止火焰扩散的灰烬所覆盖，当氯含量由35%提高到63%时，这种碳化灰烬的量就会猛增。与其他含氯阻燃剂比较，它很容易与许多橡胶和塑料混合，且耐久性良好，因此被认为是一种经济的工业用阻燃聚合物。一些含氯聚合物的氧指数比较见表 4.2-348。

表 4.2-348　一些含氯聚合物的氧指数

含氯聚合物	含氯量/%	氧指数（LOI）	
		纯胶	填充胶料
氯化聚乙烯	36	23.0	47
氯化聚乙烯	42	24.5	53
氯丁橡胶	37	36.5	53
氯磺化聚乙烯	35	22.5	50.5
丁腈橡胶/聚氯乙烯（70/30）	17	24.5	37
氯醚橡胶	25	20.5	39

此外，它不含有会危害人体健康的单体，符合食品工业法规的要求，并且对微生物的侵蚀和啮齿类动物的破坏也有很好的抗耐性。

氯化聚乙烯与其他橡胶的化学性能比较见表 4.2-349。

表 4.2-349　氯化聚乙烯与其他橡胶的化学性能比较

项　目	CPE	CSM	CR	EPDM	NBR	IIR
耐候性	好	好	一般	好	差	一般
耐臭氧性	好	好	一般	好	差	一般
耐热老化性	好	良	差	好	差	良
耐油性	良	良	一般	差	好	差
耐药品性	好	好	一般	良	差	良
耐燃性	好	良	一般	差	差	差
绝缘性	良	良	一般	好	一般	好

9.2.5　加工性能

由于氯化聚乙烯橡胶是高分子量的聚合物，所以同其他橡胶比较相对来说门尼黏度高，加工性能差，但是通过配合，其性能可以得到改善，同时由于其具有热塑性，当温度升高时，门尼黏度迅速下降，有利于压延、挤出等操作。氯化聚乙烯橡胶在加工工艺安全性方面优于氯丁橡胶。

9.2.6　缺点

氯化聚乙烯橡胶的各种特性与氯磺化聚乙烯十分接近，但弹性、硫化性能、耐寒性稍差。氯化聚乙烯的回弹性只比氯化丁基橡胶及丁腈橡胶胶料好，而小于其他通用橡胶胶料，属于低回弹性的胶种。

氯化聚乙烯虽然能耐大多数腐蚀性介质，如高浓度的无机酸、碱和盐溶液，但不耐氧化剂和溶剂化作用的药品，如浓硝酸、铬酸、高氯酸和有机胺等。

9.3　用途

氯化聚乙烯氯含量不同，其性能差异很大。氯化聚乙烯含氯量小于15%时，与聚氯乙烯相混，用来制造医学、日用和农业上的薄膜、纺织设备的衬料和各种装饰品；氯化聚乙烯含氯量为16%～23%时，是热塑弹性体，与聚氯乙烯相混可制伸长率高、黏附力好的制品；氯化聚乙烯含氯量为24%～30%时，可用来制造电线绝缘护套、轮胎、地板、鞋、皮带等；氯化聚乙烯含氯量为30%～40%时，呈现为橡胶和软的弹性体，大量用于聚氯乙烯抗冲改性，用于制造塑钢门窗、管材、板材等；氯化聚乙烯含氯量为40%～50%时，与聚氯乙烯共混制造人造革、汽车内衬、家具包皮、地板、管道等；氯化聚乙烯含氯量为59%～68%时，用来生产各种防腐涂料、油墨、黏合剂和阻燃剂的各种制品。

归纳起来，氯化聚乙烯单用或经掺合、接枝共聚，广泛地应用于电缆、树脂改性、橡胶加工、涂料、黏合剂、工程塑料等方面。

1）电缆　氯化聚乙烯最重要的用途是制造电缆，主要有耐油平行软线（HPN 型线）和纤维编织软线（C 型或 PD 型）的绝缘电器（如吸尘器、电热器、炊具、空调机）和车辆用软线与软缆的护套，轻、中、重型耐油橡套电缆的护套、建筑用线护套、用户引入电缆的护套、船用电缆护套、矿用护套以及双芯平行线等。氯化聚乙烯在建筑用电线、额定电压 1 kV 及以下架空绝缘电缆有广大的潜在市场。

使用氯化聚乙烯替代 CR 或 CSM 作电缆材料，不仅成本大大降低，加工容易（不粘辊，难焦烧，胶料可以长期存放），而且可提高我国低压橡缆的质量水平。

2）胶管　由于氯化聚乙烯具有优良的耐热性，已用氯化聚乙烯代替价格较高的氯磺化聚乙烯、乙烯-丙烯酸酯橡胶（Vamac）和氯醚橡胶，主要用于汽车发动机周边的胶管，如耐热和耐油的液压转向器胶管，自动变速箱油冷却器胶管、吸气胶管和燃油胶管等。利用氯化聚乙烯的阻燃性生产矿用胶管。在耐油液压胶管以及编织（缠绕）或夹布风水胶管的外层胶中并用部分氯化聚乙烯，不仅改善了胶管的耐臭氧性能（克服表面因弯曲而龟裂的现象）、改善外观质量，而且还改善了胶料的加工性能（不易焦烧、挤出速度快）及降低成本，在这些方面国内已取得了一些进展，有着较大的市场。

3）胶带　在普通 V 带的压缩胶上并用氯化聚乙烯，增加了横向刚度，运转中滑移小，克服了带体弯曲变形过大而造成早期局部磨损现象；在包布擦胶中并用氯化聚乙烯，提高了产品抗老化性能，延长 V 带使用寿命。

4）防水卷材　氯化聚乙烯可用作防水卷材，其性能与 CSM、EPDM 防水卷材性能相似。在 220～30℃仍保持良好的弹性。

5）模压汽车配件和工业用品　由于氯化聚乙烯橡胶有耐热、耐油、耐臭氧、耐屈挠，易与二烯烃类橡胶共混等特



性，因此在模压和注压制品上有广阔的前景。包括动力转向胶管、油管、燃油管、冷却剂输送管和真空胶管等的覆盖胶，也用于单一结构的胶管，如真空管和导风管。还可用于汽车点火护套等。

6）涂料　氯化聚乙烯可以制造各种防腐涂料、耐海水涂料（甲板漆）、防火涂料。用高氯化聚乙烯 HCPE（氯含量大于 50%）制得 HCPE 防腐漆，防腐效果良好。

7）黏合剂　氯化聚乙烯还可以制造聚丙烯黏合剂。

8）树脂改性剂　氯化聚乙烯同 PVC、PE、PP、ABS、EVA、CPVC、PC 等树脂掺合，能大大地改善这些树脂的耐低温冲击性，提高韧性、阻燃性、耐油性、耐老化性、耐腐蚀性、绝缘性。此类掺合物主要用作电线包皮、电缆护套、电缆夹层材料、绝缘带、电视等电气制品、人造木材等。目前氯化聚乙烯是硬质 PVC 最重要的改性剂，一般添加量为 2%～4%。

9.4　改性

9.4.1　化学接枝改性

氯化聚乙烯与不饱和单体如丙烯腈、苯乙烯、甲基丙酸酯、氯乙烯等的接枝共聚物，是 20 世纪 70 年代发展的一系列新型材料，具有耐燃、耐天候、耐高冲击等性能以及良好的力学性能，但大部分品种尚处于技术开发阶段。

国外研制和使用的氯化聚乙烯与其他单体接枝共聚的新品种甚多。如甲基丙烯酸甲酯-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物（MCS）、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物（MACS）、丙烯腈-氯化聚乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（ACM）、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物（ACS）等。其中产量最大的是 ACS，首先由日本昭和电工公司生产。ACS 的力学性能与丙烯腈（A）、氯化聚乙烯（C）、苯乙烯（S）三种组分的配比、接枝率、相对分子质量及相对分子质量分布有关。一般组成 A 占 20%，C 占 30%，S 占 50%。尽管 ACS 比众所周知的热塑性橡胶 ABS 发展较晚，但从它的结构上可见，使用有一定含氯量并且没有双键的氯化聚乙烯代替了 ABS 中的丁二烯（B），使 ACS 除了具有 ABS 相同或更好的抗冲击强度、强韧性、耐化学药品性及良好的加工性能外，并且具有 ABS 所不能比拟的卓越的耐候老化性以及很好的阻燃性和抗静电性能，还具有耐电弧、抗污染等特性。ACS 与 ABS 老化后抗冲击性能及阻燃性能对比见表 4.2-350。

表 4.2-350　ACS 与 ABS 老化后性能比较

样件	落锤冲击强度/$kJ \cdot m^{-2}$							氧指数
	原始	1 个月	2 个月	3 个月	4 个月	5 个月	6 个月	
难燃高冲击 ACS	980.6	785	618	495	490	480	480	29.6
中冲击 ACS	412	363	304	265	245	226	226	19.6
高冲击 ABS	980.6	49	15					18.4

氯化聚乙烯常与聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯（EVA）、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物（EEA）等聚烯烃以及聚氯乙烯等乙烯基塑料和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）、不饱和聚酯、聚氨酯（PU）等塑料并用，改变塑料的刚性，增加了弹性，使它们的抗冲击性能明显提高，降低脆性温度，提高老化性能，并且使之具有阻燃性。

聚氯乙烯与氯化聚乙烯的接枝共聚物与含等量氯化聚乙烯的聚氯乙烯/氯化聚乙烯共混树脂相比，耐冲击强度可提高 5～10 倍，而耐热性和抗拉强度下降幅度并不明显，是很有价值的一种高强度树脂。

氯化聚乙烯与乙烯-乙酸乙烯的共聚物具有良好的力学性能，与其他合成材料有极好的粘接性能，适用于制造复合层压材料。

氯化聚乙烯与甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯的共聚物具有高的冲击强度和力学性能，良好的耐寒性、耐天候性和化学稳定性，并能基本保持丙烯酸类材料优良的透明性。

9.4.2　氯化聚乙烯与橡胶并用

多年来，在橡胶工业中，采用橡胶与橡胶、橡胶于塑料并用的实际应用越来越普遍，各种材料的并用理论研究也在不断深入。并用通常是为了达到以下目的：①改进和提高硫化胶的某些力学性能及弥补原橡胶性能的不足；②改善聚合物的加工性能；③降低橡胶制品的成本。实际上橡胶通过与其他聚合物的并用，能较易得到具有各种新性能的材料。

1）氯化聚乙烯与天然橡胶的并用　天然橡胶是综合性能最好的橡胶，用量很大，但它的致命弱点是不耐老化，同时在极性溶剂中会严重膨胀而丧失其使用价值。它与氯化聚乙烯不同并用配方及性能见表 4.2-351。

表 4.2-351　氯化聚乙烯与天然橡胶并用

项目		1	2	3	4	5	6
配方/份	国产氯化聚乙烯	100	80	60	40	20	—
	国产 1 号烟片胶	—	20	40	50	80	100
	硬酯酸	—	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
	氧化锌	—	1	2	3	4	5
	促进剂（TMTD）	—	0.5	1	1.5	2.0	3.5
	促进剂 NA-22	3	2.4	1.8	1.2	0.6	—
	硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	氧化镁	10	8	6	4	2	—
	邻苯二甲酸二辛酯	10	8	6	4	2	—
	陶土 Rf-2	72	72	72	72	72	72
	合计	195.5	192.8	190.1	187.4	184.7	182



续表 4.2-351

项目		1	2	3	4	5	6
硫化胶性能	160℃硫化时间/min	35	30	25	20	15	10
	100%定伸拉力/MPa	5.6	3.8	3.2	3.1	2.6	1.8
	抗拉强度/MPa	15.0	10.9	11.7	12.1	13.4	16.9
	扯断伸长率/%	498	673	652	627	610	508
	硬度（邵尔 A）	83	76	70	63	61	58
	撕裂强度/$kN\cdot m^{-1}$	52	43	31	25	25	28
臭氧老化试验（臭氧浓度 110×10^{-6}，试验 6 h，预拉伸 25%）	抗拉强度/MPa	15.4	10.5	11.1	12.0	20 min 时初裂 185 min 时断	15 min 时初裂 100 min 时断
	扯断伸长率/%	470	654	632	614		
	硬度（邵尔 A）	82	75	70	62		
	老化系数	0.95	0.94	0.95	0.96		
耐 10 号液压油（70℃、48 h）	质量增加/%	16.4	47.1	75.6	107	125	125.6
	体积增加/%	31.2	84.5	132	180	196.8	204

从测定性能结果可知，在氯化聚乙烯与天然橡胶并用时，随氯化聚乙烯用量的增加，并用胶的定伸应力、抗撕裂强度、硬度（邵尔 A）逐渐增大，耐臭氧性能得到明显的改善，对耐油膨胀也有作用，但是所有并用橡胶的拉伸性能都比单用胶料时要差些。

2）氯化聚乙烯与丁苯橡胶并用　丁苯橡胶是合成橡胶中用量最大的通用橡胶，它的综合性能虽然不及天然橡胶，但个别性能，如耐磨耗性能和抗初期老化性能却略高于天然橡胶，其加工特性与天然橡胶相仿，因而大量应用于橡胶工业。乳液聚合及溶液聚合的丁苯橡胶与氯化聚乙烯并用所用的配方及其力学性能分别见表 4.2-352 和表 4.2-353。

表 4.2-352　氯化聚乙烯与乳聚丁苯橡胶并用

项　目		1	2	3	4	5	6
配方/份	国产聚氯乙烯	100	80	60	40	20	—
	丁苯橡胶 1500	0	20	40	60	80	100
	硬酯酸	—	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
	氧化锌	—	1	2	3	4	5
	硫黄	0.5	0.8	1.1	1.4	1.7	2.0
	促进剂 NA-22	3	2.4	1.8	1.2	0.6	—
	促进剂 OTOS	—	0.24	0.48	0.72	0.96	1.2
	氧化镁	10	8	6	4	2	—
	邻苯二甲酸二辛酯	20	17	14	11	8	5
	陶土 Rf-2	72	72	72	72	72	72
硫化胶力学性能	160℃硫化时间/min	35	30	25	20	15	10
	100%定伸应力/MPa	3.57	2.73	2.20	1.42	1.37	1.42
	抗拉强度/MPa	14.9	12.5	11.5	10.0	8.28	8.5
	扯断伸长率/%	570	720	740	718	720	680
	硬度（邵尔 A）	76	70	66	64	61	65
	抗撕裂强度/$kN\cdot m^{-1}$	50	37	31	25	20	23
热空气老化后性能（100℃×96 h）	100%定伸应力/MPa	5.7	4.20	3.60	3.17	1.75	1.7
	抗拉强度/MPa	14.8	15.1	12.7	10.7	7.3	6.6
	扯断伸长率/%	528	564	596	582	590	473
	硬度（邵尔 A）	80	76	74	71	68	68
	老化系数	0.92	0.94	0.86	0.85	0.71	0.5



续表 4.2-352

项目		1	2	3	4	5	6
臭氧老化后性能（臭氧浓度 110×10^{-6}试验 6 h 预拉伸 25%）	抗拉强度/MPa	14.2	12.4	11.8	11.8	16 min 时初裂	12 min 时初裂
	扯断伸长率/%	586	678	698	700	48 min 时断裂	45 min 时断裂
	硬度（邵尔 A）	75	69	66	64		
耐 10 号液压油（70℃、48 h）	质量变化/%	12.7	25.7	40.6	53.3	68.7	76.0
	体积变化/%	26.0	47.3	70.6	90.2	114.0	123.0

表 4.2-353 氯化聚乙烯与溶聚丁苯橡胶并用

项目			1	2	3	4	5	6
配方/份	氯化聚乙烯（Elaslen 401A）		100	80	60	40	20	—
	溶聚丁苯橡胶（Solprene 1204）		—	20	40	60	80	100
	半补强炉黑		50	50	50	50	50	50
	增塑剂 DOP		30	20	20	20	20	10
	氧化镁		10	8	6	4	2	—
	氧化锌		—	1	2	3	4	5
	硬脂酸		—	1	1.5	1.5	2	2
	促进剂 NA-22		2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	—
	促进剂 CZ		—	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	硫黄		0.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.75
	蜡		—	1	1	1	1	1
	防老剂 C		—	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
	合计		193	186.1	185.5	184.4	183.8	172.95
门尼试验（120℃）	门尼黏度（MS_{1+4}）		47.5	40	38	28.5	26	24.5
	焦烧时间 t_5/min		19.3	23	25.4	18.3	22.1	56.3
压出性能（ϕ2 in 压出机，Garvey 口型，20 r/min）	口模膨胀/%		30	16	15	10	6	3
	压出速度/m·min^{-1}		2.7	4.0	4.4	4.6	2.5	1.2
	外观		15	16	16	16	14	13
硫化胶原始力学性能（155℃）	硫化时间/min		45	45	45	45	45	45
	300%定伸应力/MPa		12.6	13.4	11.6	8.6	6.3	6.2
	抗拉强度/MPa		22.2	18.5	17.8	14.1	11.6	17.1
	扯断伸长率/%		580	470	470	510	610	630
	硬度（邵尔 A）		59	66	62	55	52	50
	回弹率/%		35	29	33	39	45	62
	压缩永久变形(70℃、22 h)/%		34	31	24	22	18	15
	磨耗减量/cm^3·（3 000 r）$^{-1}$		0.32	0.30	0.36	0.43	0.70	0.76
	屈挠（德墨西亚）（裂口 2 mm，4 万次裂口增长）		14	9	10	10	14	16
耐油性能（100℃、22 h，硫化 30 min）	体积变化	ASTM 1 号油	−10	−5	+3	+13	+23	+43
		ASTM 2 号油	+17	+38	+62	+106	+138	+193
热空气老化后性能（100℃、96 h，硫化 30 min）	抗拉强度/MPa		21.3	19.9	17.8	14.2	12.3	14.1
	扯断伸长率/%		480	370	330	390	480	420
	硬度（邵尔 A）		66	72	70	65	60	58
耐臭氧性能（O_3 浓度 50×10^{-6}，预伸长 20%，温度 38℃）	裂口发生时间/h		>200	>200	>200	70	4	2

从表中数据可以看到，乳聚丁苯橡胶与氯化聚乙烯并用的浅色配方中，随氯化聚乙烯用量的增加，硫化胶的定伸应力、抗拉强度、抗撕裂强度都会有所提高，耐热老化及耐臭氧老化性能显示出良好的结果，并用胶的耐油性较之天然橡胶并用胶好得多。在与溶聚丁苯橡胶的并用还可以看到，经加入氯化聚乙烯后，胶料的压出性能大为改善，硫化胶的耐臭氧、耐热老化、耐磨耗性能及耐油性能同样也都有明显的提高。

3）氯化聚乙烯与丁腈橡胶并用　丁腈橡胶以优异的耐油性能著称，同时也具有足够好的力学性能和加工工艺性能，在橡胶工业制品中大量使用，但它的耐臭氧性能及老化性能较为逊色，纯胶胶料强度甚低，因此在 20 世纪 30 年代就开始了与聚氯乙烯的并用研究。1943 年 Goodyear Tire & Rubber 公司取得了专利，然而由于未找到这两种高聚物的共硫化体系，使用受到了限制。氯化聚乙烯与丁腈橡胶并用可使用二者的共硫化体系使之硫化。在丁腈橡胶中并用氯化聚乙烯后，胶料的耐臭氧性能得到明显的改善，并能得到补强效果。氯化聚乙烯与丁腈橡胶不同并用胶料配方及硫化胶的力学性能见表 4.2-354。

4）氯化聚乙烯与三元乙丙橡胶并用　三元乙丙橡胶中并用氯化聚乙烯后，改善了压出、黏合等加工性能，提高了抗拉强度和耐磨耗性能，同时也可以得到良好的阻燃性和耐油性能。并用胶保持了它们共同具有的特性，仍然具有极佳的耐臭氧性、耐热老化等特性。并用配方及力学性能见表 4.2-355。

5）氯化聚乙烯与氯丁橡胶并用　氯化聚乙烯有许多性能接近氯丁橡胶，然而其生产较为方便，价格也低于氯丁橡胶，因此近年来多将它作为氯丁橡胶的代用品进行研究。

氯丁橡胶并用氯化聚乙烯随氯化聚乙烯用量的增加，耐臭氧性能提高，定伸应力、抗撕裂强度及硬度略有增加，耐油性稍有下降，并用配方及性能见表 4.2-356。

表 4.2-354　氯化聚乙烯与丁腈橡胶并用

项　目		1	2	3	4	5	6
配方/份	国产氯化聚乙烯	100	80	60	40	20	—
	国产丁腈橡胶	—	20	40	60	80	100
	氧化镁	10	8	6	4	2	—
	有机过氧化物 DCP	3	2.8	2.6	2.4	2.2	0.2
	TAC	3	2.4	1.8	1.2	0.6	—
	邻苯二甲酸二辛酯	20	20	20	20	20	20
	陶土 Rf-2	72	72	72	72	72	72
	合计	208	205.2	202.4	199.6	196.8	194
硫化胶原始力学性能（160℃、40 min）	100%定伸应力/MPa	3.2	3.8	4.2	4.0	3.2	2.9
	抗拉强度/MPa	13.1	11.0	9.2	10.0	9.4	7.4
	扯断伸长率/%	516	396	266	286	305	315
	扯断永久变形/%	47	34	26	19	12	10
	硬度（邵尔 A）	74	75	72	70	69	68
热空气老化后性能（100℃、96 h）	100%定伸应力/MPa	4.2	6.9	7.1	7.6	5.5	3.7
	抗拉强度/MPa	12.3	12.2	12.1	13.3	12.7	10.0
	扯断伸长率/%	430	332	236	214	206	303
	扯断永久变形/%	33	28	22	16	13	7
	硬度（邵尔 A）	75	84	81	77	74	73
耐臭氧老化（臭氧浓度 110×10^{-6}，试验 6 h，预拉伸 25%）	抗拉强度/MPa	21.5	17.6	15.0	13.5	—	17 min 时初裂
	扯断伸长率/%	452	390	263	254	—	80 min 时断裂
	扯断永久变形/%	43	61	26	13	—	
	硬度（邵尔 A）	76	72	70	69	—	
耐介质性能（10 号液压油 70℃、48 h）	质量增加/%	10.9	8.19	4.69	0.76	－2.06	－3.98
	体积增加/%	22.2	17.1	10.7	3.57	－1.52	－3.69

表 4.2-355　氯化聚乙烯与三元乙丙橡胶并用

	项　目	1	2	3	4	5
配方/份	氯化聚乙烯	100	70	50	30	—
	三元乙丙橡胶	—	30	50	70	100
	氯化石蜡	40	30	20	10	—
	硅酸钙	10	7	5	3	5
	环氧树脂	5	5	5	5	—
	合计	155	142	130	118	105
门尼试验（121℃）	门尼黏度（MS_{1+4}）	28	24.5	23.5	23.5	22.5
	焦烧时间 t_5/min	12.15	12.5	13	12.38	12.53
硫化胶原始力学性能	300%定伸应力/MPa	5.5	6.3	6.9	6.1	4.6
	抗拉强度/MPa	13.2	11.9	11.8	11.0	8.5
	扯断伸长率/%	640	560	500	500	460
	硬度（邵尔 A）	59	61	63	64	64
	压缩永久变形（70℃、22 h）/%	35.4	34.7	29.1	22.7	14.5
	耐磨性（阿克隆）/cm^3·（3 000 r）$^{-1}$	0.67	0.75	0.81	0.86	0.90
耐热空气老化（130℃、120 h）	抗拉强度保持率/%	76	78	82	80	83
	扯断伸长率保持率/%	53	57	57	54	56
耐 ASTM 2 号油性能（120℃、18 h）	抗拉强度保持率/%	124	98	78	57	47
	扯断伸长率保持率/%	97	86	64	54	52
	体积变化/%	−2.1	22.5	47.8	83.7	124.5
	体积电阻（20℃，相对湿度 60%）/Ω·cm	1.8×10^{13}	2.4×10^{13}	5.7×10^{13}	2.1×10^{14}	3.5×10^{15}

注：试验基本配方为橡胶 100，高岭土 40，白艳华 CC 30，TAC 3，过氧化物（3M40）5。

表 4.2-356　氯化聚乙烯与氯丁橡胶并用

	项　目	1	2	3	4	5	6
配方/份	国产氯化聚乙烯	100	80	60	40	20	—
	通用氯丁橡胶	—	20	40	60	80	100
	促进剂 NA-22	3	2.5	2	1.5	1	0.5
	硫黄	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	—
	氧化镁	10	8.8	7.6	6.4	5.2	4.0
	氧化锌	—	1	2	3	4	5
	硬脂酸	—	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	邻苯二甲酸二辛酯	10	8	6	4	2	—
	变压器油	—	1	2	3	4	5
	陶土 Rf-2	72	72	72	72	72	72
硫化胶原始力学性能（160℃、30 min）	100%定伸拉力/MPa	5.6	5.7	4.10	4.0	3.9	2.22
	抗拉强度/MPa	15.8	21.7	20.1	18.7	19.4	14.5
	扯断伸长率/%	498	632	673	665	683	726
	硬度（邵尔 A）	83	75	74	74	71	67
	抗撕裂强度/kN·m^{-1}	52	47.1	42.2	39.2	38.2	36.3
臭氧老化性能（臭氧浓度 110×10^{-6}，试验 6 h，预拉伸 25%）	抗拉强度/%	15.4	13.0	12.3	12.4	12.8	52
	扯断伸长率/%	470	640	676	674	654	423
	硬度（邵尔 A）	82	75	75	73	73	68
耐 10 号液压油（70℃、48 h）	质量变化/%	16.4	15.9	15.7	15.2	14.0	14.0
	体积变化/%	31.2	30.3	30.5	29.9	27.1	27.2



6）氯化聚乙烯与氯磺化聚乙烯并用 氯化聚乙烯的性能与氯磺化聚乙烯十分相似，但从材料的合成技术和工艺上看，氯化聚乙烯比氯磺化聚乙烯容易，价格也较便宜，因此在要求降低氯磺化聚乙烯制品的成本时，常并用氯化聚乙烯，以20～50份取代氯磺化聚乙烯时硫化胶的性能基本上没有变动，并用配方及力学性能见表4.2-357。

表4.2-357 氯化聚乙烯与氯磺化聚乙烯并用

	项目	1	2	3	4
配方/份	氯化聚乙烯	20	30	40	50
	氯磺化聚乙烯	80	70	60	50
	门尼黏度（$ML_{1+4}^{121℃}$）	40.3	39.5	36.5	31.8
硫化胶原始力学性能	300%定伸应力/MPa	10.4	10.8	10.3	10.0
	抗拉强度/MPa	12.9	13.4	13.1	12.9
	扯断伸长率/%	370	340	370	370
	硬度（邵尔A）	73	71	72	73
耐热老化后性能（120℃、120 h）	抗拉强度保持率/%	104	103	106	105
	扯断伸长率保持率/%	83	82	70	73
	硬度变化	+7	+9	+9	+6
耐ASTM 2号油（120℃、18 h）	抗拉强度保持率/%	102	99	97	92
	扯断伸长率保持率/%	98	100	93	90
	硬度变化	-6	-3	-4	-5
	体积变化/%	11.0	11.9	12.3	12.8
	体积电阻/Ω·cm	2.1×10^{13}	2.2×10^{13}	2.1×10^{13}	1.7×10^{13}
	耐电弧试验12 500 V/s	127	128	128	127
	阻燃性（UL-94法厚度1/16 in）	V-0	V-0	V-0	V-0

注：1. 基本配方为聚合物100，填充剂90，增塑剂20，阻燃剂7，稳定剂10，有机过氧化物6，共硫化剂8。
2. 1 in＝0.025 4 m。

9.5 配方

9.5.1 配合剂及配合技术

氯化聚乙烯分子内不含双键而含氯原子，故它的硫化体系有别于二烯烃类通用型合成橡胶。

（1）硫化体系

目前在工业生产中使用的硫化体系有五种：硫黄-超速促进剂体系、硫脲体系、二元胺类体系、有机过氧化物体系及噻唑衍生物体系。

1）硫黄-超速促进剂硫化体系 由于氯化聚乙烯是不含双键的高聚物，使用常规的硫黄促进剂硫化体系不易使它交联，适当地加入氧化锌处理氯化聚乙烯使之产生双键，就能使用硫黄超速促进剂来硫化这种弹性体，其反应机理如下：

$$\left(CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle Cl}{CH}}-CH_2\right)\xrightarrow[>160℃]{ZnO}$$

$$\left(CH_2-CH=CH-CH_2\right)+HCl$$

氯化聚乙烯使用硫黄-超速促进剂硫化时，最有效的促进剂是二硫代氨基甲酸盐类，特别是二乙基二硫代氨基甲酸镉（促进剂CED），还可使用二硫化二苯并噻唑（促进剂DM）。用硫黄-超速促进剂硫化体系的氯化聚乙烯胶料配方及其基本力学性能见表4.2-358。

表4.2-358 硫黄-超速促进剂硫化氯化聚乙烯的配方和性能 份

	项目	1	2	3	4	5	6	7
配方	氯化聚乙烯(CM0136)	100	100	—	—	100	—	—
	氯化聚乙烯(CM0342)	—	—	100	—	—	100	—
	氯化聚乙烯(CM0445)	—	—	—	100	—	—	100
	氧化锌	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	快压出炉黑	40	40	40	40	40	40	40
	芳烃油	40	—	40	40	40	40	40
	硬酯酸铅	1	1	1	1	1	1	1
	碱式邻苯二甲酸铅	4	4	4	4	4	4	4
	环氧树脂	2	2	2	2	—	—	—
	烷基二苯胺	—	—	—	0.75	0.75	0.75	0.75
	聚三甲基二氢化喹啉	1	1	1	—	—	—	—
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1	1
	促进剂MBTS	2	2	2	2	2	2	2
	二乙基二硫代氨基甲酸镉	2	2	2	2	1.75	1.75	1.75
	氧化镁	3	3	3	3	3	3	3
	氧化镉	—	—	—	—	2.5	2.5	2.5
硫化胶力学性能	200%定伸拉力/MPa	7.722	17.50	9.411	10.24	11.41	8.446	13.34
	抗拉强度/MPa	43.26	22.06	15.51	16.38	15.00	16.55	16.38
	扯断伸长率/%	425	300	325	325	250	375	275
	压缩永久变形（B型）（100℃、22 h）/%	58	45	61	43	17	26	35
	在ASTM 8号油中体积膨胀（100℃×72 h）/%	54	68	22	15	49	21	17

2）胺类硫化体系 氯化聚乙烯同许多卤素橡胶一样，可以使用二元胺或多元胺硫化，常用的多胺有己二胺甲酸盐、乙二胺甲酸盐、*N*，*N*－二亚肉桂基己二胺、三乙基四胺等。吸酸剂多用轻质氧化镁。胺类交联是双烷基化反应，其硫化机理如下：



$$—CH_2—CH_2—CH_2Cl—CH— + H_2N—R—NH_2 \longrightarrow —CH_2—\underset{\underset{\underset{NH}{|}}{\underset{R}{|}}}{\underset{NH}{|}}{CH}—CH_2— + HCl$$

$$—CH_2—\underset{\underset{NH}{\underset{R}{|}}}{\underset{NH}{\|}}{CH}—CH_2— + Cl—\underset{CH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2— \longrightarrow —CH_2—\underset{—H_2C—CH_2—\overset{|}{CH}—CH_2—}{\underset{NH}{\underset{R}{\underset{NH}{|}}}}{CH}—CH_2— + HCl$$

使用胺类硫化的氯化聚乙烯硫化胶，一般压缩永久变形较大，因而应用时要予以注意，一些有代表性的胺化合物硫化的氯化聚乙烯的力学性能见表 4.2-359。

3）硫脲硫化体系　该体系的交联效果随硫脲取代基的

表 4.2-359　胺硫化的氯化聚乙烯的力学性能

项　　目	Diak No.1①		Diak No.2②		Diak No.3③		哌嗪④		TETA⑤	
门尼试验（MS，121℃）										
门尼黏度	58		46		47.5		48		52	
焦烧时间/min	28.75		63.33		>80		31.17		25.33	
硫化胶性能										
155℃硫化时间/min	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45
300%定伸应力/MPa	13.4	14.9	10.1	11.7	6.8	7.5	17.5	19.8	15.8	17.3
抗拉强度/MPa	15.8	16.6	12.4	13.7	9.2	9.81	19.6	21.8	17.8	19.6
扯断伸长率/%	500	470	540	540	690	580	440	410	420	380
硬度（邵尔 A）	61	61	61	62	59	60	62	63	62	64
抗撕裂强度/kN·m⁻¹	45		45		48		53		46	
压缩永久变形(70℃、22 h,硫化 60 min)/%		45.9		48.2		70		23.2		26.5

① 六亚甲基二胺氨基甲酸酯。
② 乙撑二胺氨基甲酸酯。
③ *N*，*N'*－二亚月桂基－1，6－己二胺。
④ Piperazine。
⑤ 三乙撑四胺。
注：基本配方　氯化聚乙烯 100，邻苯二甲酸二辛酯 20，氧化镁 10，炭黑 50。

类型和数量而异。1，2－亚乙硫脲（促进剂 NA-22）具有最好的硫化效果，其他如一甲基硫脲、一丁基硫脲、二乙基硫脲（促进剂 DETU）、二丁基硫脲、三甲基硫脲也较好。总之，氮原子上的取代基愈小、数量愈少，交联效果愈好。在硫化体系中加入少量硫黄可大大提高交联效果。此外，体系还必须有吸酸剂的存在。可使用不同取代基的硫脲，其中使用最多的是 1，2－亚乙硫脲，其硫化基理如下：

$$\begin{matrix}CH_2—NH\\|\\CH_2—NH\end{matrix}\!\!>C= \longrightarrow \begin{matrix}CH_2—N\\|\\CH_2—NH\end{matrix}\!\!>C—SH$$

乙撑硫脲　　　　二硫醇基咪唑啉

$$—CH_2—CH_2—CHCl—CH_2— + \begin{matrix}CH_2—N\\|\\CH_2—NH\end{matrix}\!\!>C—SH \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix}CH_2—N\\|\\CH_2—NH\end{matrix}\!\!>C—S—\underset{\underset{\underset{|}{CH_2}}{\underset{CH_2}{|}}}{CH}—CH_2—$$

$$\xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}CH_2—NH\\|\\CH_2—NH\end{matrix}\!\!>C=O + —CH_2—\underset{\underset{\underset{|}{CH_2}}{\underset{CH_2}{|}}}{CH}—SH$$

$$—CH_2—\underset{\underset{\underset{|}{CH_2}}{\underset{CH_2}{|}}}{CH}—SH + Cl\underset{\underset{\underset{|}{CH_2}}{\underset{CH_2}{|}}}{CH}—CH_2— \longrightarrow —CH_2—CH_2—\underset{\underset{—CH_2—CH_2—CH—CH_2—}{\underset{S}{|}}}{CH}—CH_2— + HCl$$



几种硫脲硫化的氯化聚乙烯硫化胶性能对比见表4.2-360。

表4.2-360 几种硫脲硫化胶性能比较

项目	亚乙基硫脲（NA-22）			二亚乙基硫脲（DETU）			二亚丁基硫脲（DBTU）		
门尼试验（MS，121℃）									
最低黏度 V_m	36			33			32		
焦烧时间/min	29			26.5			35		
硫化胶性能									
155℃硫化时间/min	30	45	60	30	45	60	30	45	60
300%定伸应力/MPa	10.7	12.7	14.6	8.5	18.9	11.5	7.1	7.5	7.8
抗拉强度/MPa	19.2	20.4	21.8	18.7	20.4	21.5	15.7	16.8	18.5
扯断伸长率/%	650	590	530	720	650	620	770	720	720
硬度（邵尔A）	61	62	62	58	59	59	57	57	58
压缩永久变形(70℃×22 h)/%			32			23			58

注：基本配方为氯化聚乙烯（Elaslen 401A）100，半补强炉黑50，增塑剂DOP30，氧化镁10，硫黄0.5，硫脲类促进剂（品种见表）2.5。

氯化聚乙烯使用硫脲硫化时，为了得到更好的耐化学药品、耐水等特性的硫化胶，最好使用一氧化铅为稳定剂。在促进剂NA-22的硫化配方中并用少量硫黄，能使硫黄效果明显增加，但有硫黄存在时硫化胶将会被污染，以氧化镁作稳定剂则无此弊病，能制得浅色的胶料，但耐水性比前者差。氧化镁还可作为氯化氢吸收剂（吸酸剂）。

硫脲体系价格较低，而且可以无模硫化，但硫化速度较慢，100℃以上的热老化会使其性能有较大变化，迄今未能找到理想的防老剂；硫化胶的耐油性也不及有机过氧化物硫化体系，且强度较低，压缩永久变形比有机过氧化物体系差；更重要的是硫化胶有一股难闻的气味，因而其应用受到一定的限制。

4）有机过氧化物硫化体系　有机过氧化物是氯化聚乙烯的有效硫化剂。用有机过氧化物硫化氯化聚乙烯的机理是：有机过氧化物在硫化温度下形成游离基，夺取氯化聚乙烯分子链中的氢，生成氯化聚乙烯游离基，以后偶合交联。形成的交联键为C-C键。

$$\underset{\text{有机过氧化物}}{R{-}O{-}O{-}R} \longrightarrow \underset{\text{自由基}}{2RO\cdot}$$

$$RO\cdot + \sim CH{-}CH{-}CHCl\sim \longrightarrow ROH + \sim\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\sim$$

$$\text{或} \longrightarrow ROH + \sim CH{-}\dot{C}H_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\sim$$

$$\text{或} \longrightarrow ROH + \sim CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\sim$$

$$\text{或} \longrightarrow ROH + \sim CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\dot{C}}}\sim$$

若以R′•代表氯化聚乙烯游离基，则有：

$$R'\bullet + R'\bullet \xrightarrow{\text{偶合}} R'{-}R'$$

常用的过氧化物有过氧化二异丙苯（DCP）、2，5-二叔丁基过氧-2，5-二甲基己烷、1，1′-双叔丁基过氧-3，3，5-三甲基环己烷等。为了提高交联效率，通常还加入助硫化剂，如三烯丙基异氰尿酸酯（TATC）、邻苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸聚酯等。过氧化物硫化的吸酸剂除轻质氧化镁外，环氧化物与铅系吸酸剂并用有很好的效果。

使用有机过氧化物硫化的氯化聚乙烯，混炼温度应比所使用的有机过氧化物半衰期为1 min时的温度约低50℃，并且不应高于半衰期为10 h的温度。胶料的硫化温度一般可取有机过氧化物半衰期1 h时的温度±15℃的温度；硫化时间为该有机过氧化物预定硫化温度下半衰期的5~10倍，这样能取得较好的效果。硫化胶的力学性能见表4.2-361。

表4.2-361 几种有机过氧化物硫化胶的性能

项目			Perhexa 3M-40		Trigonox C		DCP40C		Perhexa 25B		Perbutyl C		Perbutyl D	
用量			0.01	0.015	0.01	0.015	0.01	0.015	0.01	0.015	0.01	0.015	0.01	0.015
门尼黏度（$MS_{1+4}^{120℃}$）			52.5	53.0	56.0	55.0	45.0	45.0	47.5	46.5	46.0	43.0	48.0	46.5
焦烧时间/min			11.08	8.33	9.83	7.17	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
硫化胶性能	300%定伸应力/MPa	硫化5 min	11.9	16.2	20.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		硫化10 min	13.2	15.8	20.8	—	16.4	19.6	—	—	—	—	—	—
		硫化15 min	11.7	15.7	20.4	—			15.2	22.2	18.1	21.0	—	—
		硫化20 min	—	—	—	—	24.5	20.8	—	—	—	—	—	—
		硫化30 min	—	—	—	—	20.1	—	18.5	—	20.9	—	7.4	9.0
		硫化45 min	—	—	—	—	—	—	20	—	21.5	—	8.2	10.7
		硫化60 min	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.5	11.9



续表 4.2-361

项目			Perhexa 3M-40		Trigonox C		DCP40C		Perhexa 25B		Perbutyl C		Perbutyl D	
硫化胶性能	抗拉强度/MPa	5	17.3	19.6	20.9	23.3	—	—	—	—	—	—	—	—
		10	17.8	19.5	21.7	24.0	20.1	20.9	—	—	—	—	—	—
		15	16.4	19.7	21.5	23.4	—	—	18.2	22.3	20.6	21.4	—	—
		20	—	—	—	—	21.5	21.7	—	—	—	—	—	—
		30	—	—	—	—	21.7	22.1	19.7	23.7	21.3	22.8	11.5	14.2
		45	—	—	—	—	—	—	20.1	23.6	21.9	23.4	12.1	15.6
		60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.8	16.1
	硬度（邵尔A）	5	63	68	66	70	—	—	—	—	—	—	—	—
		10	64	68	66	70	66	68	—	—	—	—	—	—
		15	65	68	67	69	—	—	66	66	66	68	—	—
		20	—	—	—	—	67	69	—	—	—	—	—	—
		30	—	—	—	—	68	69	67	67	68	69	64	66
		45	—	—	—	—	—	—	67	69	69	69	65	66
		60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65	67
	扯断永久变形/%		20	12	8	5	10	5	9	5	8	5	21	16
	压缩永久变形（100℃、22 h）/%		46.8	27.5	27.3	19.5	12.0	9.8	12.6	11.1	9.0	7.5	55.4	29.4
	抗撕裂强度/$kN\cdot m^{-1}$		50	48	45	43	44	43	46	41	41	41	54	49

注：配方为氯化聚乙烯 100，增塑剂 DOP 20，环氧树脂 5，半补强炉黑 50，TAIC 3，有机过氧化物（见表）。

使用有机过氧化物硫化的氯化聚乙烯硫化胶，与以上三种硫化体系相比，其耐热老化性能（能抗耐 150～160℃）、抗压缩永久变形及耐油性能均有明显改善。该交联体系硫化温度要求高，但不易焦烧，最大的缺点是不能无模硫化且撕裂强度低，常用的 DCP 有臭味而低臭味的过氧化物价格昂贵。为了提高硫化速度和硫化程度，常使用多官能团的单体作为共硫化剂，应用这类配合剂后，硫化胶的撕裂强度一般会有所降低，抗拉强度会显著提高，扯断伸长率及扯断永久变形减小。一些含不同共硫化剂的氯化聚乙烯硫化胶的性能见表 4.2-362。

表 4.2-362　几种含共硫化剂硫化胶性能

项目	空白		TAIC		TAC		DAIC		EDMA		DAP	
用量	—		3		3		3		3		3	
门尼试验（MS，121℃）												
最低黏度	47.0		45.0		46.0		46.5		40.5		44	
焦烧时间/min	>30		>30		>30		>30		10.33		<30	
硫化胶性能（硫化温度 160℃）												
硫化时间/min	20	30	20	30	20	30	20	30	20	30	20	30
300%定伸应力/MPa	16.4	16.7	20.1	20.1	20.2	20.1	17.8	18.0	18.8	19.1	17.5	17.7
抗拉强度/MPa	17.8	18.3	21.5	21.7	21.3	21.6	20.6	21	21.6	22.5	20.5	20.7
扯断伸长率/%	590	570	420	400	420	400	470	450	530	430	570	550
硬度（邵尔 A）	65	66	67	68	67	67	68	69	73	74	66	66
压缩永久变形（100℃、22 h，硫化35 min）/%	41.5		12		13.1		13.5		21		25.3	

注：1. 基本配方为氯化聚乙烯（Elaslen 401A）100，增塑剂 DOP 20，半补强炉黑 50，环氧树脂 5，有机过氧化物（Dicup 40c）5。
2. TAIC 为异氰尿酸三烯丙酯（triallylisocyanurate）。
3. TAC 为氰尿酸三烯丙酯（triallylcyanurate）。
4. DAIC 为异氰尿酸二烯丙酯（diallylisocyanurate）。
5. EDMA 为二甲基丙烯酸乙烯酯（ethylene diamethacrylate）。
6. DAP 为邻苯二甲酸二烯丙基酯（diallyl phthalate）。



5）噻二唑衍生物硫化体系　这是最近发展起来的一种硫化体系，由噻二唑衍生物（如 ECHO·S）与醛胺缩合物（如促进剂 Vanax 808，Vulkacit 576）组成。胶料有一定的安全性，硫化速率近似于有机过氧化物硫化体系，配方中可使用芳香族矿物油，胶料成本较低。噻二唑衍生物硫化体系硫化胶的力学性能介于有机过氧化物硫化胶和硫脲硫化体系硫化胶之间，它的抗撕裂强度比有机过氧化物硫化体系好得多；压缩永久变形接近于有机过氧化物硫化体系硫化胶，而优于硫脲体系硫化胶；脆性温度接近于硫脲硫化体系硫化胶，而比有机过氧化物体系硫化胶差些。但噻二唑体系的硫化剂和促进剂国内尚无生产，进口品价格高昂，因此尚未在国内得到大量应用。

胶料配方与典型的硫脲硫化和有机过氧化物硫化体系胶料的配方性能比较见表 4.2-363。

表 4.2-363　噻二唑衍生物硫化

项目			1	2	3	4	5	6
配方/份	氯化聚乙烯（Bayer CM3630）		100	100	100	100	100	100
	氧化镁		10	10	10	10	—	10
	氧化钙 80%（RhenosorbC/GW）		—	—	—	—	6.5	—
	炉法炭黑（N762）		80	80	80	60	80	80
	白垩		—	—	—	30	—	—
	癸二酸二辛酯（DOS）		15	—	—	—	15	35
	芳香族矿物油		20	35	35	35	20	—
	噻二唑衍生物（ECHO，S）		2.5	2.5	2.5	2.5	—	—
	促进剂（Vanax 808）		0.8	0.8	0.8	—	—	—
	促进剂（Vulkacit 576）		—	—	—	1.5	—	—
	促进剂 DETU（80%）		—	—	—	—	8.7	—
	硫黄		—	—	—	—	0.5	—
	有机过氧化物（Trigonox17/40）		—	—	—	—	—	8
	共硫化剂 TAC/硫黄（70%）		—	—	—	—	—	4.3
	胶料价格指数/%		81	72	72	70	80	100
	密度/g·cm^{-3}		1.33	1.34	1.34	1.40	1.32	1.33
门尼试验	$ML_{1+4}^{100℃}$		82	98	94	86	62	72
	焦烧时间(MS,130℃)/min							
硫化仪性能（160℃）	T_{10}/min		2.2	2.4	2.5	2.2	3.5	1.5
	T_{90}/min		10	9	10	9	31	7
硫化胶原始力学性能（100℃、20 min）	100%定伸应力/MPa		5.0	5.1	5.2	4.5	4.3	4.6
	300%定伸应力/MPa		10.3	10.6	10.4	8.9	12.1	12.9
	抗拉强度/MPa		12.6	13.8	12.9	14	16.4	13.0
	扯断伸长率/%		465	520	485	520	465	305
	硬度（邵尔 A）		75	76	76	73	73	72
	抗撕裂强度/kN·m^{-1}		21	26	27	24	19	7
	脆性温度/℃		26	-14	-16	-16	-24	-46
	压缩永久变形（100℃、70 h）/%		30	30	32	32	65	27
125℃热空气老化后性能	抗拉强度变化率/%	3天	+3	-8	-8	-15	-8	-3
		7天	+3	-4	-7	-16	-14	-3
	扯断伸长率变化率/%	3天	-31	-31	-34	-23	-51	-16
		7天	-40	-44	-42	-39	-64	-32
	硬度（邵尔 A）变化	3天	+10	+11	+11	+12	+10	+6
		7天	+15	+13	+12	+14	+19	+10



(2) 补强剂及填充剂

氯化聚乙烯具有高填充性能，加入不同填料可改善它的加工性能和使用性能，并降低成本。在氯化聚乙烯配方中，各种补强剂及填充剂的作用及其对硫化胶力学性能的一些与在其他通用合成橡胶中的规律基本相同。

1）炭黑　细粒子活性炭黑（如高耐磨炉黑）即使少量配合也有较好的补强效果，抗拉强度、耐磨性、压缩永久变形均得到改善，但胶料门尼黏度上升太快，流动性变差，不能用量太大。粗粒子活性炭黑（如半补强炉黑、细粒子热裂法炭黑、中粒子热裂炭黑等）能使胶料门尼黏度上升较小，流动性好，可以多量填充，硫化胶具有优良的屈挠性能和其他性能。

炭黑的变量试验及一些炭黑的比较试验结果分别见表4.2-364和表4.2-365。从炭黑的变量比较中，可见到炭黑有明显的补强效果，随炭黑用量的增加，硫化胶的定伸应力、抗拉强度、撕裂强度和硬度逐渐增大，扯断伸长率逐渐减小。从各种炭黑的比较结果看，表面积大的炭黑补强效果较好，低结构炭黑硫化胶虽然也有良好的力学性能，但它们的定伸应力却只有相应普通结构炭黑硫化胶的1/2，耐热性能也逊色一些。表面积小的炭黑，例如中粒子热裂法炭黑(MT)、半补强炉黑（SRF）等，它们的硫化胶虽然原始力学性能稍低，但在耐热性能中扯断伸长率及硬度变化都有较好的表现。

表4.2-364　炭黑对氯化聚乙烯硫化胶性能的影响（一）

邻苯二甲酸二辛酯		30						20			
炭黑		高耐磨炭黑						喷雾炭黑	半补强炭黑	高耐磨炭黑	槽黑
用量/份		0	10	20	30	40	50	50	50	50	50
硫化胶原始力学性能	100%定伸应力/MPa	1.3	1.8	2.3	3.6	4.6	6.3	7.5	7.6	7.7	7.8
	抗拉强度/MPa	6.9	15.3	18.0	21.1	22.8	24.3	20.6	20.9	25.3	27.6
	扯断伸长率/%	378	358	335	320	300	280	266	254	280	302
	扯断永久变形/%	13	13	13	13	13	11	11	11	10	19
	硬度（邵尔A）	54	59	62	66	70	76	76	77	78	84
	撕裂强度/kN·m^{-1}	25.2	29.1	34.0	36.8	39.1	37.9	40.0	41.0	38.5	50.3
100℃、96 h热空气老化后	抗拉强度/MPa	12.0	17.5	20.8	25.3	27.8	27.5	22.6	24.6	28.2	32
	扯断伸长率/%	328	310	283	268	258	240	204	204	222	244
	扯断永久变形/%	12	11	10	9	8	7	10	7	7	12
	硬度（邵尔A）	60	64	67	72	75	81	85	82	81	86
130℃、96 h热空气老化后	抗拉强度/MPa	—	—	—	—	—	—	24.2	24.8	29.1	27.3
	扯断伸长率/%	—	—	—	—	—	—	116	108	134	120
	扯断永久变形/%	—	—	—	—	—	—	3	3	7	14
	硬度（邵尔A）	—	—	—	—	—	—	91	91	92	95

注：配方为国产氯化聚乙烯100，氧化镁10，促进剂NA-22 3，硫黄0.5，邻苯二甲酸二辛酯DOP（见表），炭黑（见表）。

表4.2-365　炭黑对氯化聚乙烯硫化胶性能的影响（二）

项　目	中粒子裂法炭黑MT	半补强炉黑SRF	高结构高耐磨炉黑HS-HAF	高耐磨炉黑HAF	低结构高耐磨炉黑LS-HAF	快压出炉黑FEF	超耐磨炉黑SAF	中超耐磨炉黑ISAF	低结构中超耐磨炉黑LS-ISAF	通用炉黑GPF	可混炉黑MPC
炭黑表面积/m^2·g^{-1}	7.9	22	28	80	80	42	140	120	138	80	120
吸油量/mL·(100 g)$^{-1}$	35.4	67	100	127	71	136	134	144	86	134	116
pH值	8.0	9.9	9.8	9.2	7.5	9.3	9.6	8.8	7.0	8.3	4.9
门尼实验（MS，132℃）											
最低黏度	25	29	29	35	31	33.5	33	34	30	35	33
焦烧时间/min	24.1	19.9	23.2	17.4	14.9	21.6	14.9	13.3	19.1	15.8	15.8
硫化胶原始力学性能（160℃、30 min）											
300%定伸应力/MPa	2.07	4.83	4.48	6.21	3.79	5.86	6.21	6.895	3.10	7.24	6.21
拉伸强度/MPa	9.653	14.82	13.79	16.2	16.55	15.51	19.31	18.62	17.24	17.24	18.62



续表 4.2-365

项目	中粒子裂法炭黑 MT	半补强炉黑 SRF	高结构高耐磨炉黑 HS-HAF	高耐磨炉黑 HAF	低结构高耐磨炉黑 LS-HAF	快压出炉黑 FEF	超耐磨炉黑 SAF	中超耐磨炉黑 ISAF	低结构中超耐磨炉黑 LS-ISAF	通用炉黑 GPF	可混炉黑 MPC
硫化胶原始力学性能（160℃、30 min）											
扯断伸长率/%	300	700	650	900	550	850	900	1 000	450	1 050	900
硬度（邵尔 A）	44	50	50	55	52	52	54	55	51	55	54
压缩永久变形/%	34.8	28.7	29.7	31.0	29.7	29.2	26.8	22.2	31.3	28.9	19.0
123℃、72 h 热空气老化后性能											
抗拉强度保持率/%	46.5	37.2	35	47.0	39.6	37.7	46.5	55.5	50.0	88.0	53.8
扯断伸长率保持率/%	114	107	107	82	82.6	98	76.3	76.2	79	77.4	76.2
硬度变化	0	0	0	+9	+13	+3	+16	+14	+16	+9	+13

注：配方为氯化聚乙烯 100，环氧树酯 6，氯化石蜡 75，有机过氧化物 3，炭黑 60。

2）无机填充剂　氯化聚乙烯有良好的色稳定性，配合适当的白色填充剂不但可以制成彩色电线，而且对阻燃性有较好的作用。

白炭黑具有良好的补强性能，但填充后胶料的门尼黏度大，流动性差，不能多量填充。碳酸钙、陶土、滑石粉、氢氧化铝、氢氧化镁等可多量填充，可使胶料具有良好的压出性能。煅烧陶土可以提供优良的电性能，滑石粉常用于氯化聚乙烯电线配方中，最佳品种是美国产 Mistron Vapor 牌滑石粉，它是片状超微结构，对提高电性能有明显效果。国产超细滑石粉是粒状超微结构，效果不如片状结构的滑石粉。轻质碳酸钙、活性碳酸钙、硬质陶土也在配方中使用。但应注意，酸性填充剂（如白炭黑、陶土和硬脂酸处理过的活性碳酸钙等）会对过氧化物交联起负面作用，消耗过氧化物，造成电线欠硫或起小气孔。

各种填充剂的对氯化聚乙烯硫化胶性能的影响对比结果发现，气相白炭黑及沉淀白炭黑胶料的定伸应力及抗拉强度与炭黑补强效果相当，但是它们的硫化胶硬度却明显高于所有对比的材料。同时，一些含浅色填料的硫化胶，除定伸应力外，许多基本性能也与炭黑补强的胶料性能不相上下，这一点与在其他橡胶中的表现有所不同，因而氯化聚乙烯的浅色配方中可根据需要或经济要求加以选用，若选用得当，还可充分发挥氯化聚乙烯优良的耐燃性能。

（3）增塑剂

在氯化聚乙烯配方中，使用增塑剂来改善胶料的耐寒性、降低硬度以及改善胶料的加工性和黏着性。氯化聚乙烯的溶解度参数值为 9.2~9.3，与酯类增塑剂和芳烃软化剂相近，常用的邻苯二甲酸酯类及脂肪族二元酸酯类增塑剂、环氧类增塑剂、高分子类增塑剂及石油芳香烃油，在硫黄及硫脲等的硫化体系中皆可使用。而对于有机过氧化物硫化体系来说，以石油烃油对硫化的影响最小，其次为环烷烃油，至于芳香烃油则需慎重考虑，增塑剂中的脂肪族酯类，如癸二酸二辛酯（DOS）对硫化的影响比含苯环的增塑剂如邻苯二甲酸二辛酯（DOP）要小。酯类增塑剂和芳烃油类用量均可达 30 份以上，但石蜡及环烷烃类增塑剂用量过大时，橡胶制品表面会出现喷出现象，其用量只能是 10 份。

DIDP（邻苯二甲酸二异癸酯）、TOTM（偏苯三酸三辛酯）、环氧型增塑剂以及高分子增塑剂均适宜用于生产耐热电线，而 DBP（邻苯二甲酸二丁酯）和油酸丁酯是不适宜的。使用环氧类增塑剂能提高硫化胶的抗拉强度，且胶料具有优良的耐热性，同时它还能起到稳定剂的效果。当制品要求具备阻燃性时，常使用氯化石蜡及磷酸酯类增塑剂，然而此时制品的耐热性能相对要差些。

（4）稳定剂和防老剂

氯化聚乙烯是饱和结构的聚合物，具有良好的耐热老化和耐臭氧老化等性能，但在长期应用中受热、氧、光等环境条件的影响，也会降解老化。另外，在加工的热历程中也避免不了产生氯化氢，如不加以吸收中和，将会阻碍硫化的进行并影响其老化性能，因此在配方中需要考虑使用稳定剂及防老剂。

氯化聚乙烯配方中常用的稳定剂有铅类稳定剂（特别是复合铅稳定剂）、轻质氧化物、环氧型稳定剂（环氧大豆油、ED3、Epikote828 等）均是电线用氯化聚乙烯的优良稳定剂。轻质氧化镁极易吸潮变质，要特别注意。防老剂有氧化镁、氧化铅、金属盐类、金属皂类、环氧树脂及酯类防老剂，例如防老剂 DLTP（硫代二丙酸二月桂酸）、防老剂 DSTP〔硫代二丙酸二（十八酯）〕，还有橡胶工业中常用的防老剂 RD、防老剂 NBC、抗氧剂 1010、300 等。一般锌和铁的化合物能诱发氯化氢反应，应限制使用。

铅类稳定剂在含氯高聚物中使用具有许多优点，但是它们在含硫的配方中会使胶料变色，不能得到色泽漂亮的制品，尤其是在干粉状态下使用对人体有害，因此应尽量避免使用。一般常用氧化镁之类的稳定剂，或者氧化镁与环氧树脂并用，甚至单用环氧树脂并提高它的用量，也能得到满意的结果。

（5）其他配合剂

1）分散剂　分散剂的作用是防止固体聚乙烯粉末在高温氯化时黏结成团。常用的无机类物质有硅粉、硅酸（溶胶状二氧化硅）、硅酸盐、白土、氯化钙、钛白粉、白陶土、膨润土；有机类物质有二萘甲烷磺酸钠、烷基硅油、聚丙烯酸类、丙烯酸与丙烯酰胺的共聚物等。对分散剂的要求是在氯化反应中稳定、耐酸、耐热，且黏结效果好。

2）乳化剂　乳化剂的作用是增进聚乙烯颗粒对水的润湿性，减少两相间的界面张力，使聚乙烯粉均匀悬浮分散于水相中。可供选用的乳化剂有十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、芳香族酚类或高级烷醇与环氧乙烷的聚合物、环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物、聚二乙醇胺等。

3）隔离剂　隔离剂用以防止产品在干燥及储运过程中结块。常用的有陶土、膨润土、白炭黑、钛白粉、聚氯乙烯树脂、脂肪酸皂、有机硅油等。

4）抗静电剂　抗静电剂的作用是防止氯化聚乙烯产品在干燥过程中产生静电荷积聚，以免引起火灾和爆炸事故。常用的抗静电剂为有机季铵盐类。

5）阻燃剂　在阻燃配方中，加入三氧化二锑和十溴联

苯醚等可以达到良好的阻燃效果。

另外，石蜡和低分子聚乙烯均作为加工助剂使用，石蜡还起物理防老化作用。

9.5.2 实用配方

氯化聚乙烯的实用配方见表 4.2-366 ~ 表 4.2-380。

表 4.2-366 氯化聚乙烯/橡胶阻燃防水篷布 份

配 方	用 量	配 方	用 量
氯化聚乙烯	30	氧化镁	5
天然橡胶	30	液体古马隆	10
丁苯橡胶	40	邻苯二甲酸二丁酯	6
促进剂 NA-22	0.8	氯化石蜡	25
促进剂 M	1	三氧化二锑	5
促进剂 CZ	1	氢氧化铝	5
硫黄	2.3	碳酸钙	35
防老剂 350	1.5	陶土	15
防老剂 SP	0.5	石英粉	10
氧化锌	5	着色剂	2
硬脂酸	1.5		

表 4.2-367 橡胶难燃防水卷材 份

配 方	用 量	配 方	用 量
氯化聚乙烯	50	氧化锌	5
松香丁苯橡胶	40	硬酯酸	2
氯丁橡胶	10	阻燃剂	25
硫黄	2	软化增塑剂	10
促进剂	2.5	补强填充剂	90
防老剂	3.5	含胶率/%	40
氧化镁	10		

表 4.2-368 氯化聚乙烯/氯丁橡胶/丁苯橡胶难燃防水卷材 份

配 方	用 量	配 方	用 量
氯化聚乙烯	50	氧化锌	5
松香丁苯橡胶	40	硬酯酸	2
氯丁橡胶	10	阻燃剂	25
硫黄	2	增塑剂	10
促进剂	2.5	补强剂	90
防老剂	3.5	含胶率/%	40
氧化镁	10		

表 4.2-369 点火线外套 I 份

配 方	用 量	配 方	用 量
氯化聚乙烯	100	碳酸钙	125
氧化镁	5	酯类增塑剂	30
过氧化物 DCP	4	快压出炉法炭黑	30
共硫化剂 TAC	2		

表 4.2-370 点火线外套 II 份

配 方	用 量	配 方	用 量
氯化聚乙烯	100	石蜡	5
邻苯二甲酸铅	6	环氧大豆油	4
硬脂酸铅	1	氯化石蜡	25
防老剂 RD	0.25	邻苯二甲酸二烯丙酯	10
防老剂 2246	1	软质陶土	60
沉淀法白炭黑	20	炭黑 N500	3
硅烷偶联剂 A-172	1	滑石粉	2
DCP	2.4		

表 4.2-371 船用电缆护套 份

配 方	用 量	配 方	用 量
氯化聚乙烯	100	增塑剂 DOS	10
氧化镁	15	过氧化物 DCP	3.5
硬酯酸铅	1	共硫化剂 DAP	4
环氧树脂	5	氢氧化钙	4
炭黑	40	碳酸钙	17.5

表 4.2-372 耐热输送带 份

配方	织物浸胶	贴胶	面胶
氯化聚乙烯（含氯量 36%）	100	100	100
防老剂 RD	0.2	0.2	0.2
碱式硅酸铅	10	10	10
炉法炭黑（N762）	35	50	—
炉法炭黑（N330）	—	—	35
增塑剂	15	20	15
过氧化物（Trigonox 17/40）	7	7	7
共硫化剂 TAC	5.7	—	5.7
共硫化剂 DAP	—	12	—

表 4.2-373 工业用胶管 份

配 方	用量	配 方	用量
氯化聚乙烯	100	偏苯三酸三辛酯（TOTM）	20
碱式硅酸铅	10	有机过氧化物（Trigonox 17/40）	7
防老剂 RD	0.2	共硫化剂 TAC	5.7
半补强炉黑	60		

表 4.2-374 胶辊外层胶 份

配 方	1	2
氯化聚乙烯	100	100
轻质氧化镁	10	10
防老剂 RD	0.2	0.2
共硫化剂 DAP	10	10
偏苯三酸三辛酯	20	20
增塑剂	15	15
有机过氧化物（Trigonox 17/40）	7	7
有机过氧化物（Trigonox 29/40）	4	4
半补强炉黑	60	—
沉淀白炭黑	—	20
滑石粉	—	80
乙烯基硅烷	—	1

表 4.2-375 模型橡胶制品 份

配 方	用 量	配 方	用 量
氯化聚乙烯	100	有机过氧化物 Dep40c	5
碳酸钙	35	共硫化剂 TAC	3
硅酸镁	35	环氧树脂 828	5
硅酸钙	5	防老剂	2
增塑剂 DIOP	35		



表 4.2-376 窗密封条 份

配 方	用量	配 方	用量
氯化聚乙烯	50	硬酯酸	2
溶聚丁苯橡胶 1206	50	硫黄	1.5
快压出炉黑	40	促进剂 NOBS	2
重质碳酸钙	90	促进剂 DETU	1.5
邻苯二甲酸二丁酯	35	防焦剂 CTP	0.5
氧化镁	5	蜡	3
氧化锌	1	防老剂 BOUR	2

表 4.2-377 海绵 I 份

配 方	用量	配 方	用量
氯化聚乙烯	100	增塑剂 TOTM	25
氧化镁	10	有机过氧化物（Perkadox 14/40）	6
炉法炭黑	40	共硫化剂 TAC	4
软质陶土	20	发泡剂 AC	4

表 4.2-378 海绵 Ⅱ 份

配 方	用量	配 方	用量
氯化聚乙烯	50	硬酯酸	1
溶聚丁苯橡胶 1206	50	促进剂 M	1
陶土	100	促进剂 H	1
钛白粉	5	促进剂 TS	0.2
邻苯二甲酸二丁酯	5	促进剂 NA-22	1.8
氧化锌	2	发泡剂 BN	8

表 4.2-379 磁性橡胶 份

配方	(1)	(2)	(3)	(4)
氯化聚乙烯	100	100	80	80
氯磺化聚乙烯	—	—	20	—
丁基橡胶	—	—	—	20
增塑剂 DOP	10	20	10	10
钡氧铁体	1 100	1 100	1 100	1 100

表 4.2-380 模压汽车零件 份

配 方	用量	配 方	用量
氯化聚乙烯	100	ECHO-A	2
炭黑 N650	50	促进剂 808	1
增塑剂 TOTM	30	二苯胺类防老剂	1
氢氧化镁	5		

9.6 牌号

9.6.1 品种牌号的标志及含义

各公司基本上都按照氯化聚乙烯的性能参数和用途划分产品的牌号。

1）按性能参数划分牌号　表征氯化聚乙烯的性能参数有：产品的氯含量（均用两位数字表示）、残留结晶度（用等级数字或英文字母表示）、原料聚乙烯的类型（合成工艺、密度、分子量等）或产品的加工流动性（门尼黏度、熔融黏度），也用数字级别或英文字母表示。因此，各公司的氯化聚乙烯牌号编制都由两部分组成，前一部分为商品名称；后一部分为表征参数的数字和字母。

2）按用途划分牌号　随着氯化聚乙烯应用范围的扩展，各公司将氯化聚乙烯产品分为两大类：一类是用于塑料工业的树脂型，另一类为橡胶型。美国 Dow Chemical 公司把树脂型产品冠以“CPE”标识，把橡胶型产品则冠以“CM”标识，此外还生产一些电线电缆用的专用牌号。一般生产厂对树脂型和橡胶型产品也都以特殊字母标志，但由于橡胶型产品同时适于作塑料改性剂，所以还生产许多通用型弹性体产品。

9.6.2 国内外氯丁橡胶的主要生产商和产品

氯化聚乙烯的生产商和商品牌号见表 4.2-381。

表 4.2-381 国外氯化聚乙烯生产商及牌号

产地	制造厂商	商品牌号	商品名
美国	Allied Chemical	CPE-500	Plaskon CPE
		CPE-102	Plaskon CPE
	Dow Chemical	MX-2244.2-4	Tyrin CM
		MX-2244.2-6	Tyrin CM
		MX-2244.2-16	Tyrin CM
		Mx-2244.2-25	Tyrin CM
		Mx-2244.2-28	Tyrin CM
	Dow Chemical	Dow CPE 0136	Dow
		CPE 0236	
		CPE 0342	
		CPE 0445	
		CPE 0548	
英国	ICI	Haloflex 227	Haloflex
		Haloflex 243	Haloflex
德国	Hoechst Co.	Hostalit 12	Hostalit
		Hostalit 14	Hostalit
	Bayer Co.	Bayer CM 3610	Bayer CM
		CM 3630	
		CM 3631	
		CM 4230	
		CM 4231	
		CM 2552	
日本	大阪苏打公司（曹达）	（Daisolac）P 304	Daisolac
		（Daisolac）U 303	
		（Daisolac）G 235	
		（Daisolac）G 245	
		（Daisolac）H 135	
		（Daisolac）MR 104	
	昭和电工公司	（Elaslen）301A（E）	Elaslen
		（Elaslen）351A（E）	
		（Elaslen）401A	
		（Elaslen）TR	
		（Elaslen）406A	
		（Elaslen）303A	
		（Elaslen）403A	
		（Elaslen）408A	
		（Elaslen）202B	
		（Elaslen）303B	
		（Elaslen）404B	
		（Elaslen）303C	

各种牌号的氯化聚乙烯的特性参数如表 4.2-382。

表 4.2-382 各种牌号氯化聚乙烯的特性参数

牌号	含氯量 /%	结晶度 /%	门尼黏度 (100℃)	密度 /kg·cm^{-3}	100%定伸拉力/MPa	抗拉强度 /MPa	扯断伸长率/%	硬度 (邵尔 A)	脆性温度/℃
Plaskon CPE-500	40	非	90	1 190	—	13.7	500	—	-40
Plaskon CPE-102	45	非	100	1 260	—	17.2	350	—	-32
Tyrin MX-2243-4	36	5~10	—	1 160	1.03	9.31	925	52	-62
Tyrin MX-2243-6	42	0~2	—	1 220	1.40	10.3	500	55	-57
Tyrin MX-2243-16	36	0~2	—	1 160	8.9	9.65	800	53	-73
Tyrin MX-2243-25	48	0~2	—	1 250	2.75	18.2	450	65	-40
Tyrin MX-2243-28	25	20~25	—	1 080	3.6	8.2	950	77	-73
DOW CPE 0136	36	2	80	1 160	1.0	8.3	750	—	-45
DOW CPE 0236	36	2	70	1 160	1.0	8.3	750	—	-40
DOW CPE 0342	42	2	65	1 250	1.2	9.0	550	—	-32
DOW CPE 0445	45	2	75	1 270	1.7	12.4	450	—	-24
DOW CPE 0548	48	2	80	1 320	1.7	17.2	400	—	-20
Haloflex 227	27	—	—	—	5.4	14.7	530	—	—
Haloflex 243	43	—	—	—	13.7	25.8	270	—	—
Hostalit 12	38.2	—	150	—	2.2	6.2	390	—	—
Hostalit 14	35.2	—	106	—	1.3	7.8	710	—	—
Bayer CM 3610	36	微	35	1 190	—	—	—	—	—
Bayer CM 3630	36	微	85	1 190	—	—	—	—	—
Bayer CM 3631	36	微	90	1 190	—	—	—	—	—
Bayer CM 4230	42	微	80	1 250	—	—	—	—	—
Bayer CM 4231	42	显著	125	1 250	—	—	—	—	—
Bayer CM 2552	25	中	130	1 100	—	—	—	—	—
(Daisolac) P 304	40	—	—	1 140	24.5	29.4	180	67^{D}	-70
(Daisolac) U 303	30	微	—	1 130	9.8	18.6	440	45^{D}	-70
(Daisolac) G 235	35	微	—	1 160	1.47	12.7	750	70	-70
(Daisolac) G 245	45	—	—	1 280	2.94	18.6	420	—	-70
(Daisolac) H 135	35	非	125	1 140	1.27	12.7	730	55	-70
(Daisolac) MR 104	40	非	130	1 220	0.98	8.6	700	57	-70
(Elaslen) 301A (E)	30	1.3	70	1 100	1.47	9.8	700	62	-70
(Elaslen) 351A (E)	35	1.0	75	1 150	1.27	8.8	750	62	-70
(Elaslen) 401A	40	0.7	80	1 200	0.98	7.9	800	55	-70
(Elaslen) TR	28	0.5	80	1 080	0.6	2.9	700	47	-70
(Elaslen) 406A	40	0.1	50	1 200	0.98	2.9	1 000	45	-60
(Elaslen) 303A	30	2.6	55	1 100	1.47	5.0	900	60	-70
(Elaslen) 403A	40	1.8	54	1 200	2.45	10.8	500	70	-40
(Elaslen) 408A	40	—	25	1 200	0.8	4.5	890	40	—
(Elaslen) 202B	23	25	—	1 070	4.8	13.3	610	86	—
(Elaslen) 303B	30	14	—	1 130	2.26	11.8	700	81	-55
(Elaslen) 404B	40	18	—	1 230	2.26	14.7	500	81	-54
(Elaslen) 303C	30	50	—	1 150	10.39	11.8	320	97	+25



10 聚氨酯橡胶（PUR）

聚氨基甲酸酯，简称聚氨酯（Polyurethane），其化学结构式为：

$$\left[R^1-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-R^2-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O \right]_n$$

根据所用原料及合成条件的不同，各类聚氨酯的性能不同，可分别为塑料、纤维、橡胶和涂料等。

聚氨酯橡胶已有近50年的使用历史。由低聚物多元醇、多异氰酸酯和扩链剂可合成出浇注型、热塑型、混炼型、反应注射型和溶液分散型等5种类型的弹性体，其中最主要的是：浇注型、热塑型和混炼型。聚氨酯橡胶线性主链相对分子质量为 $(3\sim5)\times10^4$，交联点间相对分子质量为3 000~8 000。聚氨酯橡胶是非烃类极性橡胶，耐磨性能优异，被称为耐磨橡胶，同时具有良好的物理力学性能、耐油性能和其他性能，因而广泛应用于国民经济各个部门。

10.1 合成

10.1.1 主要原料

（1）二元醇

作为合成聚氨酯橡胶基本原料的二元醇，其相对分子质量为500~3 000。一般而言，在适当的相对分子质量范围内，带羟端基的有机链段均可用来合成聚氨酯材料。以下是常用的二元醇。

1）聚醚二醇　聚醚二醇在聚氨酯橡胶的合成中使用最多，尤其是用于制造浇注型聚氨酯橡胶。最常用的有以下品种：聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等。除这几种均聚物外，由环氧丙烷和四氢呋喃开环共聚的聚醚二醇在工业上也有广泛的用途。环氧丙烷和环氧乙烷的共聚体或其他相应的共聚体也可作为聚氨酯橡胶的原料。

2）聚酯二醇　聚酯二醇在聚氨酯橡胶中也被广泛采用。最常用的品种有：聚己二酸乙二醇酯、聚己内酯等。聚醚二醇和聚酯二醇在各类二醇中用量最大。

3）聚烯烃二醇　聚烯烃二醇是近年来快速发展的新型原料，可单独使用，也可与其他二醇并用，能得到综合性能优良的聚氨酯橡胶。常用品种有：聚丁二烯二醇等。丁二烯和苯乙烯或丙烯腈共聚的羟端基化合物，也可用来合成聚氨酯橡胶。

4）含其他元素的聚醚　含磷、氟等元素的聚醚二醇多用来合成阻燃性聚氨酯橡胶。含氟聚醚二醇也被用来合成聚氨酯弹性体，例如用全氟聚丙二醇醚和四氟间苯二异氰酸酯合成的含氟聚氨酯弹性体，在较低的温度下仍具有较高的强度。

（2）二异氰酸酯

二异氰酸酯是合成聚氨酯橡胶的另一基本原料。表4.2-383列出了常用的异氰酸酯和它们的物理性质。近年来，对异氰酸酯的研究有一些进展，向低毒高活性等方面发展。

表4.2-383　常用异氰酸酯的物理性质

名称	密度（20℃）/g·cm^{-3}	相对分子质量	熔点/℃	沸点/℃
TDI[1]	1.217 8	174.2	21.8	121（1 333.22 Pa）
TDI[2]	1.227 1	174.2	8.5	120（1 333.22 Pa）
TDI65	1.222	174.2	5.0	121（1 333.22 Pa）
TDI80	1.221	174.2	13.6	121（1 333.22 Pa）
MDI[1]	1.183	250.3	39.5	208（1 333.22 Pa）

续表4.2-383

名称	密度（20℃）/g·cm^{-3}	相对分子质量	熔点/℃	沸点/℃
MDI[2]	1.192	250.3	34.5	154（173.2 Pa）
MDI[3]	1.188	250.3	46.5	145（173.2 Pa）
HDI	1.047	168.2	-67	127（1 333.22 Pa）
IPDI	1.061 5	222.3	-60	158（1 333.22 Pa）
NDI	1.450	210.2	127	183（1 333.22 Pa）
PDI	1.440 7	160.1	96	111（1 598 Pa）

注：1. TDI[1]——2，4-甲苯二异氰酸酯。
2. TDI[2]——2，6-甲苯二异氰酸酯。
3. TDI65——2，4:2，6=65:35混合甲苯二异氰酸酯。
4. TDI80——2，4:2，6=80:20混合甲苯二异氰酸酯。
5. MDI[1]——二苯基亚甲基-4，4′-二异氰酸酯。
6. MDI[2]——二苯基亚甲基-2，4′-二异氰酸酯。
7. MDI[3]——二苯基亚甲基-2，2′-二异氰酸酯。
8. HDI——1，6-六亚甲基二异氰酸酯。
9. IPDI——1-异氰基-3-异氰基络甲基-3，5，5-三甲基环己烷。
10. NDI——1，5-萘基二异氰酸酯。
11. PDI——1，4-苯基二异氰酸酯。

（3）扩链剂与催化剂

除上述两类基本原料外，合成聚氨酯橡胶还须加入其他助剂，才能获得橡胶的特性。例如，聚醚二醇和异氰酸酯反应后仅能得到预聚体，只有加入扩链剂后才能得到聚氨酯橡胶。

1）扩链剂或硫化剂　低相对分子质量的二醇或二胺类化合物常用来作为聚氨酯橡胶的扩链剂，若用二醇作扩链剂，反应生成的是氨基甲酸酯链段，若用二胺类化合物作扩链剂，反应生成脲基。常用的聚氨酯橡胶扩链剂有：二胺类的4，4′-二氨基二苯基甲烷、3，3′-二氯-4，4′-二氨基二苯基甲烷、3，3′-二甲基-4，4′-二氨基联苯、3，3′-二甲氧基-4，4′-二氨基联苯、3，3′-二氯-4，4′-二氨基联苯、4，4′-二氨基联苯、对苯二胺等，二醇类的1，3-丙二醇、1，4-丁二醇、1，5-戊二醇、1，6-己二醇。

2）催化剂　在合成聚氨酯橡胶的反应中，使用催化剂可大大提高反应速度，但对反应的工艺过程也产生影响。例如，反应混合物的流动性很快变差，所以，正确选择催化剂也十分重要。表4.2-384列出了常用催化剂及其相对活性。

表4.2-384　常用催化剂的相对活性

催化剂名称	使用浓度/%	相对活性
不加催化剂	0	1
TMBDA	0.1	56
DABCO	0.1	130
TMBDA	0.5	160
DBTL	0.1	210
DABCO	0.2	260
DABCO	0.3	330
SnOCt	0.1	540
DBTL	0.5	670
DBTL + TMBDA	0.1+0.2	700
SnOSt + TMBDA	0.1+0.2	1 000
DBTL + DABCO	0.1+0.2	1 000
SnOSt + TMBDA	0.1+0.5	1 410
SnOSt + DABCO	0.1+0.5	1 510
SnOSt	0.3	3 500
SnOSt + DABCO	0.3+0.3	4 250

10.1.2 聚氨酯橡胶的合成

前面提到，根据不同的加工方法可将聚氨酯橡胶分为三类：浇注型、混炼型和热塑型聚氨酯橡胶。不同种类的聚氨酯橡胶的合成方法不同。

（1）浇注型聚氨酯橡胶的合成

浇注型聚氨酯橡胶（又称液体聚氨酯橡胶）的合成主要有一步法和两步法，后者最常用。一步法即反应注射成形法(RIM)。两步法又称预聚法。一步法和两步法工艺特点的比较见表 4.2-385。从表中可以看出，一步法在合成特性和产品性能方面都要比二步法差，但成本低，实际生产中二步法使用较多，故下面只对二步法的合成过程及配方作简要介绍。

表 4.2-385 一步法和两步法合成浇注型聚氨酯橡胶的工艺特点

比较项目	一步法	两步法	比较项目	一步法	两步法
工艺步骤	少	多	反应控制	困难	容易
原料规格要求	严格	较差	毒性	大	小
催化剂	必须	不用	黏度	小	小
反应机理	复杂	简单	性能	低	高
储存性	易	难	产品成本	低	高

1）预聚体的合成　所谓预聚体是指在异氰酸酯过量的条件下合成出含有异氰酸根作端基的长链分子，同时反应体系保持黏稠状液体状态。在预聚过程中，二醇与二异氰酸酯的反应如下，该反应可以完全定量地进行。

$$\mathrm{HO-E-OH+OCN-I-NCO \longrightarrow}$$

$$\mathrm{OCN-I-\underset{\underset{O}{\|}}{HNC}-O-E-O-\underset{\underset{O}{\|}}{CNH}-I-NCO}$$

合成的具体步骤包括：①将一定量的二醇在 100 ~ 110℃下搅拌 1 h，以除去其中少量的水和易挥发物；②将计量好的二异氰酸酯滴加到二醇中，在 85℃左右加热搅拌 2 h 后停止加热；③将反应物在室温下放置 24 h，测定其异氰酸根的含量，即制得端基是异氰酸根的预聚体。

在反应过程中，主要的控制因素有：①对反应温度和反应时间应严格控制。温度过高可能产生支链，异氰酸根含量降低，得不到预计的含量；温度过低，势必延长反应时间，而时间太长又可能使异氰酸根和新生成的氨基甲酸酯上的氢反应产生交联键。所以控制反应温度和反应时间很重要；②预聚体中异氰酸根含量的选择。含量过低时，橡胶的抗拉强度和硬度降低；若异氰酸根含量过高，抗拉强度和硬度虽然都提高，但弹性受到影响。表 4.2-386 列出不同异氰酸根含量和聚氨酯橡胶物理性能的关系。

表 4.2-386 不同异氰酸根含量对聚氨酯橡胶性能的影响

商品牌号	L315	L200	L167	L100	L420
化学组成	—	—	饱和预聚物	—	—
物理形态	—	—	黏状液体	—	—
—NCO 含量/%	9.45	7.5	6.35	4.1	2.8
相对密度（24℃）	1.11	1.09	1.07	1.06	1.03
黏度/Pa·s					
30℃	15	8	6	18	17
100℃	0.3 ~ 0.4	—	0.25 ~ 0.35	0.5 ~ 0.6	0.675
闪点/℃	204	204	249	249	—
抗拉强度/MPa	55	55	34	28	21
硬度（IRHD）	97	—	95	90	80
硬度（邵尔 D）	79	58	50	43	—

浇注型聚氨酯橡胶多使用聚醚二醇，例如聚环氧乙烷醚、聚环氧丙烷醚、聚四氢呋喃醚等。除单独使用外，还可用它们的共聚体，例如环氧丙烷-四氢呋喃共聚醚等。要求高抗拉强度的橡胶也可采用聚酯二醇，如聚己二酸乙二醇酯、聚 ε - 己内酯等，相对分子质量要求在 200 ~ 10 000 之间。一般性能要求时，相对分子质量在 500 ~ 3 000 之间。异氰酸酯多采用 TDI 或 MDI，因为从性能和价格这两方面来考虑都比较适合。但特殊要求时也可以采用其他二异氰酸酯。

合成浇注型聚氨酯橡胶所使用的预聚体，其异氰酸根含量一般要求在 4% ~ 6% 之间，该条件下得到的聚氨酯橡胶具有较好的综合性能。在合成预聚体时，异氰酸根的含量和应加入的异氰酸酯量可按下式计算。现以加入 TDI 为例，公式推导如下：

设 w 为预聚体中异氰酸根的预计含量；m_1 为聚醚中羟基所消耗的异氰酸酯质量（g）；m_2 为聚醚中含有的水分所消耗的异氰酸酯克数；M 为需要加入的 TDI 质量（g）；174 为 TDI 的相对分子质量；42 为异氰酸根的相对分子质量。其中

$$m_1 = \frac{\text{聚醚二醇质量（g）}}{\text{聚醚二醇相对分子质量}} \times 174$$

$$m_2 = \frac{\text{聚醚二醇克数} \times \text{二醇中的水分百分含量}}{18} \times 174$$

$$w = \frac{(M - m_1 - m_2) \times \dfrac{2 \times 42}{174}}{M + \text{聚醚质量（g）}}$$

所以

$$M = \frac{w \times \text{聚醚质量（g）} + 48.2 \times (m_1 + m_2)}{48.2 - w}$$

上面公式中的 w 由性能需要而定，确定了 w 的值就可根据公式计算出 M。

2）预聚体的扩链　在得到预聚体之后，第二步是将预聚体和扩链剂进行反应。扩链剂常使用二胺或二醇。以胺类为例，反应式如下：

$$\mathrm{OCN-P-NCO + HO-G-OH \longrightarrow}$$

$$\mathrm{OCN-P\left(-\underset{\underset{O}{\|}}{NHC}-O-G-O-\underset{\underset{O}{\|}}{CNH}-P-\right)_n NCO}$$

反应生成取代脲，取代脲的氢进一步和异氰酸根反应形成交联结构或支链，从而形成大分子结构。

扩链反应按以下步骤进行：①将第一步得到异氰酸根含量确定的预聚体在 80 ~ 100℃下预热，于真空下加热脱气至少 30 min，以便除去预聚体中的空气。因为预聚体为黏稠状液体，脱气时体积膨胀，所以容器体积应为预聚体总量体积的 2 ~ 3 倍。②将扩链剂加热熔融为低黏度的液体，迅速加入到脱气后的预聚体中，并迅速搅拌均匀。此反应进行较快。随反应进行，液体逐渐变为黏稠状乃至固化。此时已不能进行注模工艺操作。因此从扩链剂被加到预聚体中搅拌均匀开始到液体变黏失去流动性这一段时间特别重要，一般称为适用期。③在适用期内进行的浇注工艺。适用期的长短取决于多种因素，例如预聚体中异氰酸根的含量、扩链剂的相对活性、温度的高低等。通常适用期范围为 1 ~ 15 min。温度对适用期长短有强烈影响，温度过高，适用期变短，将影响注模工艺的进行。为了保证有足够长的适用期，在加入扩链剂时应严格控制温度。

扩链剂的用量可按下式计算（以扩链剂 MOCA 为例）：

扩链剂用量 =

$$k \times \frac{\text{预聚体质量} \times \text{预聚体中异氰酸根质量分数} \times 267}{42 \times 2}$$



式中，k 为校正系数；267 为扩链剂 MOCA 的相对分子质量；42 为异氰酸根的相对分子质量。

一般而言，为了得到力学性能均衡的橡胶，k 值一般取 0.85，也可以适当增大 k 值，但最好不超过 0.9。

3）浇注型聚氨酯橡胶的性能　浇注型聚氨酯橡胶常用的二醇有聚醚二醇和聚酯二醇。两者在性能上的差别甚为显著。一般而言，聚酯二醇的模量较低，抗拉强度和伸长率较高。聚醚二醇的抗撕裂强度、弹性都比较高，永久变形也较小。所以在选择聚醚二醇或聚酯二醇时要按产品的性能要求而定。表 4.2-387 列出了由聚酯二醇和聚醚二醇制得的浇注型聚氨酯橡胶在相似情况下性能的对比。从这些结果可以看出两者的差异。

表 4.2-387　由聚醚二醇和聚酯二醇制得橡胶的性能对比

工艺条件	Adiprene 100（聚醚型）			Cyanaprene A8（聚酯型）		
—NCO 含量/%	4.23			3.0		
NH_2/NCO	0.9			0.9		
混合温度/℃	85	100	100	85	100	100
适用期/min	—	12	—	—	16	—
硫化条件/℃ × h	85 × 1	100 × 1	115 × 1	85 × 1	100 × 2	115 × 2
后硫化条件/℃ × h	85 × 16	100 × 16	100 × 16	85 × 16	100 × 16	100 × 16
聚氨酯橡胶性能						
硬度（IRHD）	93	92	88	86	82	81
100%定伸强度/MPa	9	9	7	5	5	3
300%定伸强度/MPa	17	17	7	9	8	7
抗拉强度/MPa	33	35	25	47	54	46
折断伸长率/%	450	435	485	670	670	650
抗撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	92	89	80	87	80	70
回弹率/%	46	47	44	40	45	40
永久变形/%	43	46	54	49	52	58

对浇注型橡胶来说，异氰酸酯的品种选择并不重要，因为异氰酸酯的组成对橡胶性能的影响不甚明显。通常使用的 TDI 或 MDI 所得橡胶的性能都比较好。但是扩链剂的选择是不容忽视的。虽然扩链剂多使用二胺或二醇，但其特点明显不同，表 4.2-388 列出了各类扩链剂的特点。

表 4.2-388　不同扩链剂制备橡胶的性能特点

性能	二胺类硫化胶特点	二醇类硫化胶特点	性能	二胺类硫化胶特点	二醇类硫化胶特点
弹性	中	中～高	撕裂强度	高	低～中
反应活性	中～高	低～中	耐磨性（滑动）	高～很高	低～中
模量	中～高	低	永久变形	中	低
抗拉强度	中～高	低～中	硬度	高	低～中
扯断伸长率	中～高	高			

（2）混炼型聚氨酯橡胶的合成

聚醚二醇和聚酯二醇都可以用来合成混炼型聚氨酯橡胶，合成所用的其他原料也和浇注型聚氨酯橡胶相同。混炼型聚氨酯橡胶的合成步骤如下：①将二醇加热到 80℃左右，搅拌 0.5～1 h，以除去水分等；②在二醇中加入二异氰酸酯，搅拌反应，反应为放热反应，物料温度将升高，应加速搅拌使温度降到 90℃；③再加入单烯丙基甘油醚和少量辛酸亚锡，继续搅拌至黏度增加，停止搅拌，倾入适当容器中，并在 120℃左右加热 4 h，即得到混炼型聚氨酯橡胶。反应中加入单烯丙基甘油醚是为了在橡胶分子中引入双键。

根据硫化种类的不同，混炼型聚氨酯橡胶有三种不同的类型：硫黄硫化型、过氧化物硫化型以及异氰酸酯硫化型。在分子链中带有双键的为硫黄硫化型；若不带双键即可用过氧化物硫化，称过氧化物硫化型；不带双键但分子链端基为羟基时可用异氰酸酯硫化，称为异氰酸酯硫化型。但是，不论哪种类型，在分子的两端都不应存在—NCO 基团，否则会影响储存稳定性。所以在合成过程中聚醚二醇应稍过量，以保证异氰酸根完全被消耗。

混炼型聚氨酯橡胶是一种相对分子质量较低的聚合物，大约在 2 万～3 万之间。基本上是直链，也可能有少量的支链存在，但不应形成三维空间结构。所以在合成中应严格控制反应条件。表 4.2-389～表 4.2-391 是不同类型混炼型聚氨酯橡胶的合成配方。

表 4.2-389　用硫磺或过氧化物硫化的聚氨酯橡胶

组分	配比
聚四氢呋喃醚/mol	1.0
单烯丙基甘油醇/mol	0.5
TDI/mol	1.46

表 4.2-390　用过氧化物硫化的聚氨酯橡胶

组分	配比
聚己二酸乙烯丙稀酯/mol	1.0
MDI/mol	0.9

表 4.2-391　用异氰酸酯硫化的聚氨酯橡胶

组分	配比
聚己二酸乙二醇酯/mol	1.0
1，4－丁二醇/mol	1.0
甲苯二异氰酸酯/mol	1.8



混炼型聚氨酯橡胶可以使用传统的橡胶加工工艺来制造橡胶制品。例如，可用开炼机或密炼机进行混炼；用橡胶压出机或压延机进行压出或压延；也可以用一般的橡胶助剂进行各种配方设计。

(3) 热塑型聚氨酯橡胶的合成

热塑型聚氨酯橡胶的合成原料也是聚醚二醇或聚酯二醇、二异氰酸酯及扩链剂。因为合成的热塑型弹性体端基必须是羟基，所以在计算反应物料时，应保证二异氰酸酯的—NCO 完全消耗。下面以聚己内酯、MDI 和丁二醇的反应为例来阐述热塑型弹性体的合成步骤：①原料准备。将聚己内酯放入清洁干燥的容器中，加热至 70℃，抽真空至少 2 h，以除去微量水分。按配方称量 MDI 于 70℃下熔融并抽真空 1 h。②预聚。已抽真空的聚己内酯升温到 100～110℃，通入氮气，将熔融并抽真空的液态 MDI 滴加到聚己内酯中，加完后将温度升至 130℃并在氮气保护下继续加热搅拌1.5～2 h，即得到稳定的预聚体。此时的预聚体端基为—NCO。得到预聚体之后即可进行扩链反应。③扩链。称量 1，4－丁二醇，在 100℃下真空加热干燥。预聚体反应器的温度也由 130℃下降至 100℃，在强力搅拌下，将1，4－丁二醇迅速加入到预聚体中，随即逐渐形成熔融状态的聚合物。在真空下脱气 5～10 min，即得到热塑型聚氨酯橡胶。在这一步骤中务必使反应完全。在大量生产中，为了加快扩链反应，也可以加入催化剂如二月桂酸二丁基锡等。

表 4.2-392 给出了常用的热塑型聚氨酯橡胶的配方。

表 4.2-392　热塑型聚氨酯橡胶的配方

物料名称	相对分子质量	摩尔比	实际用量(0.5 mol)/g
聚己内酯	2 000	1	1 000
MDI	250	3	375
1，4－丁二醇	90	2	90

热塑型聚氨酯橡胶基本上是线性结构，分子链相对较长。柔性链段和刚性链段通过化学共价键尾-尾相连。柔性链段为聚醚或聚酯链段，相对分子质量一般较大，在 1.5 万以上，属于低熔链段。刚性链段包括聚醚二醇或聚酯二醇和异氰酸酯反应得到的氨基甲酸酯，以及异氰酸酯和扩链剂反应形成的脲基或氨基甲酸酯基，属于高熔链段。氨基甲酸酯的高极性使分子间相互作用形成结晶区，因其类似交联点的作用，从而在常温下具有高弹性。

10.2　结构和性能

10.2.1　结构

(1) 链结构

聚氨酯橡胶的化学结构复杂，这表现在链结构上。聚氨酯橡胶的分子链是由软段和硬段相间构成。软段的主体为低聚物多元醇，硬段是由多异氰酸酯和扩链剂相互作用得到的。软、硬段之间通过氨基甲酸酯基团相互连接。改变软、硬段的种类和数量，即可合成多种不同主链结构的聚氨酯橡胶。聚氨酯橡胶的主链结构主要有以下四种结构类型。

1) 规整单一氨基甲酸酯链节型。它是具有规整的反复循环氨基甲酸酯基团链节的聚合物。特点是仅有硬段，没有软段。

2) 无规单一氨基甲酸酯链节型。它是具有无规氨基甲酸酯基团循环链节的聚合物，这是由于低聚物多元醇链的多分散性造成的。特点是仅有软段，没有硬段。

3) 无规多种氨基甲酸酯链节型。它是由长短不同、含氨基甲酸酯基团的链节无规循环组成的嵌段聚合物。特点是软、硬段皆有，并且都由氨基甲酸酯基团连接起来。

4) 无规多种基团连接链节型。它是由长短不同、种类不同的多种链节无规循环组成的嵌段共聚物。特点是软、硬段皆有，但是除氨基甲酸酯基团外，还有脲基。

上述四种结构并非完全孤立存在。结构①纯属树脂性质的分子结构，但在一步法合成热塑型聚氨酯橡胶时，在分子主链上经常与结构③一起出现；而结构②在一步法合成混炼型聚氨酯橡胶时，经常与结构③一起出现。结构③和④，尤其是结构④，主要是浇注型橡胶的结构。但是，如果采用二元胺和多元醇混合扩链时，则结构③和④在分子主链上会同时出现。

(2) 交联结构

聚氨酯橡胶分子链之间存在多种一级（化学）交联，以及分子间作用力形成的二级（物理）交联。为保证聚氨酯橡胶具有最佳性能，设计交联结构时，应保持一级、二级交联的最佳平衡，其交联结构主要特点如下。

1) 化学交联　聚氨酯橡胶化学交联结构主要有氨基甲酸酯、脲基甲酸酯和缩二脲等类型。此外，用过氧化物和硫黄硫化的混炼型聚氨酯橡胶，其交联结构与烃类橡胶硫化物类似。

2) 物理交联　聚氨酯橡胶中最重要的物理交联是氢键交联。氢键对改善聚氨酯橡胶的物理力学性能有较大作用。从聚氨酯橡胶各种基团的内聚能数据可以看出，氢键主要在脲基、氨基甲酸酯基的活泼氢和羰基之间形成，在其他基团之间也有少量氢键生成。表 4.2-393 列出了聚氨酯橡胶主要基团的内聚能。

表 4.2-393　聚氨酯橡胶主要基团的内聚能

基团名称	内聚能/kJ·mol^{-1}	基团名称	内聚能/kJ·mol^{-1}
氨基甲酸酯基	36.5	脲基	35.5
羧基	12.1	羰（酮）基	11.2
酯基	12.1	醚基	4.2
酰氨基	35.6	亚甲基	2.8
亚苯基	16.3		

10.2.2　聚氨酯橡胶的性能

不同类型的聚氨酯橡胶在性能上略有不同。浇注型聚氨酯橡胶具有较高的力学机械强度、耐热性和耐溶剂性，缺点是弹性较小。热塑型聚氨酯橡胶具有较高的力学机械强度、低温性能和耐臭氧性，缺点是耐溶剂性和耐热性较差。混炼型聚氨酯橡胶具有较高的弹性和较低的压缩永久变形，缺点是力学机械强度较低。

用不同种类的多元醇合成的聚氨酯橡胶在性能上也有不同，分别用聚酯多元醇和聚醚多元醇合成的聚氨酯橡胶性能对比见表 4.2-394。

表 4.2-394　聚酯型和聚醚型聚氨酯橡胶性能的比较

项目	聚酯型	聚醚型	项目	聚酯型	聚醚型
耐磨性	高	低	耐热性	高	低
抗拉强度	高	低	耐氧、耐臭氧性	高	低
压缩永久变形	小	大	耐紫外线性	高	低
低温性能	次	好	耐辐射性	高	低
耐水性	次	好	耐溶胀性	高	低

表 4.2-395 是聚氨酯橡胶和其他品种橡胶的性能比较。聚氨酯橡胶和其他品种橡胶相比，在性能上有突出的优点。聚氨酯橡胶的抗拉强度比所有橡胶都要高，比天然橡胶高出一倍以上，而且本身不用增强剂来提高强度，这是很多合成

橡胶都不具备的优点；聚氨酯橡胶的耐磨性在所有橡胶中也是最好的，而且耐臭氧性和耐腐蚀性也很突出；聚氨酯橡胶的黏合性和耐油性也是比较突出的。聚氨酯橡胶的突出缺点主要有两点：一是耐水性较差，尤其是温度稍高或酸碱介质存在下水解很快；二是弹性较低并且滞后损失大。

表 4.2-395　聚氨酯橡胶与其他橡胶的性能比较

性　能	天然橡胶	丁苯橡胶	顺丁橡胶	丁基橡胶	乙丙橡胶	氯丁橡胶	聚氨酯橡胶
密度/g·cm^{-3}	0.93	0.94	0.92	0.91	0.86	1.23	1.1～1.25
成本比	1～1.5	1.0	1.0	1.5	2.0	2.5	6.0
硬度（邵尔 A）	30～100	35～100	35～90	40～90	40～95	40～90	10～100
抗拉强度/MPa							
未补强	28	差	差	21	差	21	>70
补强	9～31	7～28	3.5～14	7～17	>21	7～21	>70
扯断伸长率/%							
未补强	800	700	500	>1 000	>500	800	500～1 000
补强	<600	500	>500	<800	500	<600	500～1 000
使用温度范围/℃	-55～+100	-45～+100	-70～+100	-50～+125	-50～+150	-20～+120	-20～+80
耐热性	好	好	好	中	中—优	中—优	中—优
玻璃化转变温度/℃	-75	-60	-85	-79	-58	-50	
耐寒性	中	中	优	中	中	好	中
回弹性/20℃	优	中	优	差	中	中	差—中
弹性	优	优	优	差	优	中	差—优
抗永久变形	优	优	优	中	优	中	差—中
抗撕裂强度	中	中	差	中	中	中	
耐磨性	优	优	中	中	优	优	最优
耐老化性	中	中—优	中	好	优	优	优
耐光性	差	差	差	好	优	优	优
耐臭氧性	差	差	差	中—好	优	中—优	最优
耐燃性	差	差	差	差	差	优	中
耐脂肪烃油	差	差	差	差	差	中—优	优
耐芳香烃油	差	差	差	差	差	差	优
耐矿物油	差	差	差	差	中—优	中	优
耐动植物油	差—中	差—中	差—中	优	中—优	中—优	中
气透性	中	中	中	最优	中	中—优	
耐水性	优	中—优	中—优	优	优	中	差
电绝缘性	优	优	优	优	优	中	中
黏合性能	优	优	优	中	中	优	优

（1）耐磨性

聚氨酯橡胶耐磨性能优异，在所有橡胶品种中最好，故被称为耐磨橡胶。耐磨性的大小与环境温度和摩擦生热有关，一般以在 80℃以下使用为好。聚氨酯橡胶的硬度对其耐磨性也有较大影响，高硬度（邵尔 A 90～95）聚氨酯橡胶的磨耗是中硬度（邵尔 A 65）橡胶的 2～3 倍。在配方中加入润滑材料（如硅油、石墨和三硫化钼等）可降低摩擦因数，达到提高耐磨性的作用。聚氨酯橡胶和其他材料的磨耗减量对比见表 4.2-396。

表 4.2-396　聚氨酯橡胶和其他材料的磨耗减量

材料名称	磨耗减量/mg	材料名称	磨耗减量/mg
聚氨酯橡胶	0.5～3.5	尼龙 610	16
天然橡胶	146	高密度聚乙烯	29
丁苯橡胶	177	低密度聚乙烯	70
丁基橡胶	205	增塑聚氯乙烯	187
丁腈橡胶	44	普通聚氯乙稀	160
氯丁橡胶	280	高抗冲聚氯乙稀	122
尼龙 66	49	聚苯乙烯	324
尼龙 11	24	ABS	275
尼龙 6	366	聚四氟乙烯	42

(2) 机械强度

聚氨酯橡胶的力学机械性能变化范围相当大，如硬度为邵尔 A 10～邵尔 D 80；抗拉强度为 1～100 MPa；弹性模量为 5～600 MPa。聚氨酯橡胶的抗撕裂强度随其硬度的增加而提高。聚氨酯橡胶的力学性能与其他品种橡胶的比较见表 4.2-397。表 4.2-398 列出了不同类型的聚氨酯橡胶的物理力学性能，从表中数据可以看出不同类型的聚氨酯橡胶的力学机械性能存在较大差异。

表 4.2-397 聚氨酯橡胶与其他橡胶材料的力学性能

橡胶种类	硬度(邵尔 A)	抗拉强度/MPa	扯断伸长率/%	抗撕裂强度/kN·m^{-1}
聚氨酯橡胶（未补强高硬度）	80～99	25～60	100～700	60～120
聚氨酯橡胶（未补强中硬度）	55～80	20～50	600～1 000	30～80
天然橡胶（未补强）	30～50	7～15	500～1 000	20～50
天然橡胶（加炭黑）	50～80	10～30	300～600	40～100
丁腈橡胶（加炭黑）	50～90	7～20	200～500	30～60
丁苯橡胶（加炭黑）	50～90	10～25	200～500	30～60

表 4.2-398 不同类型聚氨酯橡胶的力学性能

指标	浇注型		混炼型		热塑型
	聚酯	聚醚	聚酯	聚醚	聚酯
硬度（邵尔 A）	55～98	70～98	60～90	60～70	80～98
抗拉强度/MPa	30～60	30～50	20～38	20～35	30～50
300%定伸强度/MPa	4～30	3～30	2～22	3～20	9～30
扯断伸长率/%	400～650	300～600	300～650	350～550	400～550
回弹率/%	30～50	35～55	25～40	35～45	30～45
抗撕裂强度/kN·m^{-1}	30～130	90～130	30～90	45～60	70～130
体积磨耗损失/mm^3	40～100	110～435	50～75	50～80	20～40

(3) 缓冲性

聚氨酯橡胶具有良好的缓冲性能，其缓冲性的特点是在形变幅度小时吸收大的冲击力，而在形变幅度大时吸收小的冲击力。衰减率是表征橡胶缓冲性的重要参数，它是材料受力作用形变滞后而吸收能量大小程度的表征。与其他品种橡胶相比，聚氨酯橡胶的衰减率略高，表明其缓冲性也略好。聚氨酯橡胶和其他橡胶的缓冲性比较见表 4.2-399。

表 4.2-399 聚氨酯橡胶和其他品种橡胶缓冲性的比较

橡胶品种	硬度 邵尔 A	静剪切应力（20%形变）	剪切应力比（动/静）	衰减率（5%～8%剪切形变,10～30 Hz)/%
聚氨酯橡胶	75	2.2	1.5	8
	95	7.5	1.4	8
丁基橡胶	60	1.0	2.2	7
	70	1.5	2.6	—
天然橡胶	60	1	1.5	4
	70	1.5	1.6	—

(4) 耐油性和耐溶剂性

聚氨酯橡胶具有较好的耐油性，广泛应用于耐油制品的制造，在某些应用上可代替丁氰橡胶、氯丁橡胶、氯醚橡胶和丙烯酸酯橡胶。聚氨酯橡胶耐石油烃类的能力较强，但能被某些芳烃（尤其是卤代芳烃）和某些极性溶剂所溶胀。聚氨酯橡胶和其他品种橡胶耐油性和耐溶剂性的比较见表 4.2-400。

表 4.2-400 聚氨酯橡胶和其他品种橡胶的耐油性和耐溶剂性比较

橡胶品种	溶胀率/%					
	汽油	煤油	变压器油	苯	二氯甲烷	二硫化碳
聚氨酯橡胶	0.006 8	0.008 9	0.000 0	0.700 0	3.170 0	0.150 0
氯丁橡胶	0.160 0	0.290 0	0.027 0	1.000 0	1.510 0	1.450 0
丁腈橡胶	0.060 0	0.050 0	0.003 0	0.990 0	2.520 0	0.550 0
聚硫橡胶	0.002 0	0.000 0	—	—	—	—

(5) 耐老化性

聚氨酯橡胶具有较好的耐老化性，对大气中的紫外线、氧和臭氧都有较强的抵抗能力。聚氨酯橡胶耐辐射性也优于其他品种橡胶。吸氧能力是表征橡胶耐氧性的重要参数，也是表征橡胶耐老化性的间接指标，聚氨酯橡胶和其他品种橡胶吸氧能力的比较见表 4.2-401。

表 4.2-401 聚氨酯橡胶和其他品种橡胶的吸氧能力

时间/h	吸氧能力/mL·g^{-1}		
	聚氨酯橡胶	丁苯橡胶	天然橡胶
0	0	0	0
48	0.32	4	10
80	0.48	10	27
120	0.56	14	58
160	0.64	18	92
240	0.88	27	—
320	1.04	36	—

(6) 其他性能

聚氨酯橡胶除在以上方面具有良好的性能外，还在其他性能上有突出之处。

1) 低温性能　某些聚氨酯橡胶品种，如聚四氢呋喃型和聚己内酯型聚氨酯橡胶，具有较好的低温性能。聚四氢呋喃型聚氨酯橡胶在 -70℃下不脆化，适用于寒冷地区和制造冷冻设备系统以及低沸点液体燃料容器的零部件、密封件等。表 4.2-402 列出了聚氨酯橡胶的低温性能。

表 4.2-402 聚氨酯橡胶的低温性能

指标	测试温度/℃			
	25	20	-45	-75
硬度（邵尔 A）	43	47	66	90
拉伸强度/MPa	31.6	38.7	57.6	98.4
100%定伸强度/MPa	7.7	9.1	26.0	52.0
扯断伸长率/%	450	300	250	250

2) 电性能　某些品种的聚氨酯橡胶还具有较好的电绝缘性。可制作电缆护套、电缆接头、插头等。表 4.2-403 列出了聚氨酯橡胶的电性能。



表 4.2-403　聚氨酯橡胶的电性能

项　目	温度/℃	频率	
		0.1 kHz	100 kHz
相对介电常数	25	9.4	7.8
	70	11.0	—
	100	11.5	9.9
体积电阻(直流)/Ω·cm	25	4.8×10^{11}	4.8×10^{11}
	70	3.8×10^{10}	3.8×10^{10}
	100	2.3×10^{10}	2.3×10^{10}
功率因数/%	25	4.7	5.9
	70	4.7	—
	100	12.6	3.9
介电强度/V·(25 μm)$^{-1}$		450～500	450～500

3）黏合性能　聚氨酯橡胶与钢、铝和铜等金属材料，以及布、纸、皮革和木材等非金属材料之间的粘接力较好，可作为胶黏剂使用。

10.2.3　影响聚氨酯橡胶性能的因素

1）链段柔顺性对聚氨酯橡胶性能的影响　链段柔顺性对橡胶性能的影响主要取决于多元醇的分子量和组成，无论聚醚或聚酯多元醇都有相同的影响效果。柔性链段相对分子质量的大小对橡胶物理力学性能有明显的影响，而柔性链段的相对分子质量则由多元醇相对分子质量决定。表 4.2-404 给出了不同相对分子质量的聚酯多元醇对聚氨酯橡胶物理力学性能的影响。

表 4.2-404　不同相对分子质量的多元醇对聚氨酯橡胶物理力学性能的影响

聚酯相对分子质量	硬度（邵尔 A）	拉伸强度/MPa	300%定伸强度/MPa	扯断伸长率/%
4 680	60	38	5	770
3 500	65	34	7	710
2 670	70	37	10	720
2 160	80	31	11	726
1 180	83	32	15	455

从表 4.2-404 可以得出，相对分子质量高，抗拉强度也高，但硬度变低，定伸强度变小。这是由于高相对分子质量聚酯所合成的橡胶，其结晶度降低所致。相对分子质量低时，异氰酸酯的用量加大，刚性链段也随之增加，结晶度也增加，所以定伸强度和硬度都相应地提高。

聚酯多元醇的组成不同，所合成的聚氨酯橡胶力学性能也不相同。表 4.2-405 是不同组成的聚酯多元醇对聚氨酯橡胶力学性能的影响。

表 4.2-405　聚酯多元醇组成对聚氨酯橡胶的力学性能的影响

聚酯多元醇种类	抗拉强度/MPa	300%定伸强度/MPa	伸长率/%	永久变形/%
聚己二酸乙二醇酯	47	10	590	15
聚己二酸－1，4－丁二醇酯	41	13	510	15
聚己二酸－1，3－丁二醇酯	22	7	520	15
聚己二酸－1，5－戊二醇酯	43	12	450	10
聚丁二酸乙二醇酯	47	22	420	40
聚丁二酸－2，3－丁二醇酯	24	—	380	105
聚丁二酸－2，2－二甲基－1，3－三次甲基酯	18	14	400	70

2）异氰酸酯组成对聚氨酯橡胶性能的影响　异氰酸酯的组成对聚氨酯橡胶物理力学性能的影响很大，主要对橡胶的模量、抗拉强度等性能影响较大，但对弹性影响较小。这是因为异氰酸酯是刚性链段的组成部分，故对橡胶中链段之间的相互作用和网络结构起主要作用。可用定伸强度和抗拉强度等来表征。表 4.2-406 是几种常用二异氰酸酯对聚氨酯橡胶性能的影响。

表 4.2-406　不同的二异氰酸酯对聚氨酯橡胶性能的影响

二异氰酸酯	抗拉强度/MPa	300%定伸强度/MPa	伸长率/%
1，5－萘基二异氰酸酯	29	21	500
1，4－苯基二异氰酸酯	44	16	600
2，4－甲苯二异氰酸酯	31	3	600
4，4′－二苯基二异氰酸酯	54	11	600
4，4′－二苯基丙烷二异氰酸酯	24	2	700
3，3′－二甲基－4，4′－二苯基甲烷二异氰酸酯	36	4	500
3，3′－二甲基－4，4′－二苯基二异氰酸酯	27	16	400

3）扩链剂对聚氨酯橡胶性能的影响　扩链剂对聚氨酯橡胶性能也有很大的影响。常用的二醇或二胺类扩链剂有不同的使用范围。当预聚体用的是不对称二异氰酸酯时，多用二胺作扩链剂；若用的是对称二异氰酸酯如二苯基甲烷二异氰酸酯或萘基二异氰酸酯等，则用二醇作扩链剂。但在相似的情况下，使用二胺类比使用二醇类扩链剂制得的橡胶的物理力学性能更好。这可能是因为用二胺扩链剂在橡胶分子中引进的是脲基，比用二醇扩链剂引进的甲酸酯基有更强的氢键的缘故。表 4.2-407 是胺类、混合胺类以及二醇类扩链剂对橡胶物理力学性能的影响。

表 4.2-407　不同扩链剂对橡胶物理力学性能的影响

项　目	1	2	3	4	5
Adiprene L100	100	100	100	100	100
MOCA	12.5	10.0	7.5	—	—
DDM	—	1.0	1.85	—	—
DAB	—	—	1.0	—	—
1，4－丁二醇	—	—	—	4.0	3.0
三甲醇基丙烷	—	—	—	0.3	1.3



续表 4.2-406

项　　目	1	2	3	4	5
拉伸强度/MPa	33	31	32	9	10
300%定伸应力/MPa	14	13	7	2	3
伸长率/%	475	465	450	560	470
硬度（IRHD）	90	90	82	57	60
永久变形/%	31	32	26	18	6

10.3　用途

聚氨酯橡胶由于其优异的性能而广泛应用于机械工业、汽车制造业、采矿和石油工业、电气和仪表工业、皮革和制鞋工业、建筑工业、医疗和体育用品等领域，其中尤以汽车、制鞋和机械工业这三个方面最为广泛。聚氨酯橡胶不但可以代替天然橡胶和某些合成橡胶，而且可以代替某些塑料和金属。

聚氨酯橡胶的应用与它的性能有关。通常是以某一特性为主、兼及其他性能综合平衡的应用原则。聚氨酯橡胶的硬度范围和应用的关系见表 4.2-408。

表 4.2-408　不用应用领域的聚氨酯橡胶的硬度范围

应用领域	硬度范围（邵尔）
实心轮胎	A55 ~ D55
印刷胶辊、输送胶辊、压型胶辊	A20 ~ D80
油封、垫圈、球节、衬套轴承	A20 ~ D80
O 形圈	A65 ~ D60
模垫	A70 ~ D50
鞋底、后跟、包头	A50 ~ D65
衬里	A60 ~ D50
齿轮	D40 ~ D80

聚氨酯橡胶的应用情况可按其性能特点分类如下。

1）耐磨制品　由于聚氨酯橡胶具有良好的耐磨性能，故其用于苛刻的摩擦环境下最为合适。如各种输送管道和研磨设备衬里、筛板和滤网、鞋底和后跟、摩擦传动滚轮、轴衬和轴套、刹车垫块、输送带、实心轮胎、自行车轮胎、摩托车链轮、泵和叶轮包覆层等。

2）高模量制品　部分品种的聚氨酯橡胶具有高模量，可应用于实心轮胎、齿轮、链轮、密封件、O 形圈、垫圈、造纸和金属板材加工胶辊、印染和碾压辊、破碎机膨胀元件、传动带、同步齿形带、折叠容器和旱冰鞋轮等。

3）缓冲制品　聚氨酯橡胶的能量吸收性较好，故其在现代车辆和机械零件中用为高频振动的缓冲元件，以及金属板材冲压成形阴模衬垫、各种防震橡胶、橡胶弹簧、弹性衬垫材料、汽车保险杠、联轴器、纺织机零部件、刀具架、锤头和凿岩机手柄等。

4）耐油制品　由于聚氨酯橡胶的耐油性较好，因而也应用于印刷胶辊和某些印刷机械零部件、辊涂涂料胶辊、防尘密封件、燃料容器、油封、O 形圈、U 形和 V 形皮碗、垫圈等。

5）耐老化制品　由于聚氨酯橡胶具有良好的耐老化性能，故其用于耐老化制品也较广泛，如露天矿输送带、托轮、运动鞋、野外电缆护套等；以及特殊环境下的设备和装备，如高能物理实验设备、电气设备和宇航用橡胶材料等。

10.4　配方

聚氨酯橡胶和传统橡胶一样也存在配合问题，现简要介绍混炼型和热塑型聚氨酯橡胶的配方。

10.4.1　混炼型聚氨酯橡胶的配方

混炼型聚氨酯橡胶的配合可按传统橡胶的配合原则，用传统助剂进行配方设计。但应根据聚氨酯橡胶品种的不同而选用不同的助剂。如传统橡胶的硫化体系、补强体系或增塑剂在聚氨酯橡胶中都有同样的作用。

（1）硫化体系

前面提到，混炼型聚氨酯橡胶依其结构不同，而采用不同的硫化体系。分子中含双键的橡胶可以用硫磺或过氧化物硫化；分子中不含双键的橡胶只能用过氧化物硫化；端基为羟基时，则用异氰酸酯硫化。

1）硫黄硫化　用硫黄硫化的橡胶也应加入促进剂来加速或引发硫化反应，但用量较其他品种橡胶要多一些。下面给出一例参考配方：

生胶	100.0	促进剂 M	2.0
硬脂酸	0 ~ 5	$ZnCl_2$ – DM 络合物	0.5 ~ 1.0
填料	变量	硬脂酸钙	0.5
聚碳化二亚胺	0 ~ 3	硫黄	1.5 ~ 2.0
硫化条件	150℃，20 ~ 40 min		

配方中的聚碳化二亚胺是一种抗水解剂；$ZnCl_2$-DM 络合物为一种硫化促进剂；硬脂酸钙的作用是和 $ZnCl_2$-DM 络合物形成共活性剂，并改善永久变形。硫黄用量对橡胶性能产生较大影响。表 4.2-409 列出了硫黄用量对橡胶性能的影响。

表 4.2-409　不同硫磺用量对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响　　份

配方及性能	配方编号		
	1	2	3
生胶	100	100	100
炭黑	30	30	30
促进剂 DM	4	4	4
促进剂 M	1	1	1
$ZnCl_2$-DM 络合物	0.35	0.35	0.35
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5
硫黄	0.5	0.75	1.5
古马隆树脂	15	15	15
硬度（邵尔 A）	65	65	68
抗拉强度/MPa	33	31	29.5
扯断伸长率/%	570	480	460
永久变形/%	32	19	21
古德里奇生热/℃	165	135	125
热老化后性能（100℃、7 天）			
硬度（邵尔 A）	63	68	69
抗拉强度/MPa	28	28	23
300%定伸强度/MPa	12.5	19.4	—
扯断伸长率/%	500	390	290

2）过氧化物硫化　含双键或不含双键的混炼型聚氨酯橡胶都可以用过氧化物硫化，但硫化历程不同。过氧化物硫



化主要是通过亚甲基自由基来进行。过氧化物硫化可按以下参考配方进行配方设计：

生胶	100.0	聚碳化二亚胺	0～4
硬脂酸	0.5	过氧化物	2～4
填料	变量	三烯丙基三聚氰酸酯	0～1

可用作硫化剂的过氧化物较多，例如烷基或烷代芳基过氧化物、二芳基过氧化物、二烷基过氧化物等。通常使用的过氧化二异丙苯、过氧化异丙基异丁基都能给出较好的性能。

在配方中加入三烯丙基三聚氰酸酯可以增加交联密度，降低过氧化物的用量。在过氧化物硫化的配方中，最好不用酸性填料，因为它可能降低交联密度。

用过氧化物硫化时温度可以在 150～210℃之间，时间可以随温度而异。其反应速度决定于过氧化物的分解速度。一般而言，温度增加 10℃，硫化时间可以降低一半。表 4.2-410 列出了过氧化物用量对性能的影响。

表 4.2-410　不同过氧化物用量对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响　份

配方及性能	配方编号				
	1	2	3	4	5
生胶	100	100	100	100	100
硬脂酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
炭黑	20	20	20	20	20
过氧化二异丙苯	3	4	5	6	8
硬度（邵尔 A）	60	66	68	69	70
拉伸强度/MPa	31	29	26	23	19
300%定伸强度/MPa	11.9	18.9	24.1	—	—
扯断伸长率/%	570	400	310	260	210
硫化条件(150℃)/min	45	45	45	45	45

用过氧化物硫化的橡胶和用硫黄硫化的橡胶在性能上有所差别。一般而言，用硫黄硫化时永久变形较大，抗拉强度较高。在配方设计中，过氧化物硫化体系除不用酸性填料外，古马隆树脂也不易使用。因为古马隆树脂对过氧化物硫化有阻碍作用。表 4.2-411 列出了硫黄硫化和过氧化物硫化对性能的影响。

表 4.2-411　硫黄和过氧化物硫化对混炼型聚氨酯橡胶性能的性能　份

项　目	配方		
	1	2	3
生胶	100	100	100
炭黑	30	30	30
油酸丁酯	10	10	10
促进剂 DM	4	—	—
促进剂 M	1	—	—
硫黄	0.75	—	—
$SnCl_2$-促进剂 DM 络合物	0.35	—	—
硬脂酸钙	0.5	—	—
过氧化二异丙苯	—	1.2	1.6
硬度（邵尔 A）	55	51	53
抗拉强度/MPa	20	14.5	17.2
300%定伸强度/MPa	5	4.3	7.7
扯断伸长率/%	710	640	510
永久变形/%	68	40	35
硫化条件(154℃)/min	20	20	20

3）异氰酸酯硫化　异氰酸酯硫化的混炼型聚氨酯橡胶仅由德国拜尔公司生产。这种橡胶的相对分子质量较小，在 2 万以下。分子的端基为羟基。用过氧化物交联也增加分子链的长度。所以硫化之后分子链的长度增加，在交联键中形成脲基甲酸酯基团。按以下参考配方进行设计：

生胶	100.0	2，4-TDI 二聚体	8～12
硬脂酸	0.5	聚碳化二亚胺	1～3
填料	变量	铅催化剂	0.1～0.5
硫化条件		130℃、10～2 0min	

一般而言，用过氧化物硫化的橡胶热老化性能好，用异氰酸酯硫化的橡胶由于分子链较长，其强度较好。

（2）补强体系

补强填料能改善聚氨酯橡胶的性能，炭黑是常用的补强填料，最佳用量在 20～50 份之间。表 4.2-412 列出了 HAF 炭黑不同用量对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响。

表 4.2-412　HAF 炭黑不同用量对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响

性能	份数								
	—	10	20	30	45	60	75	90	120
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.08	1.12	1.16	1.18	1.22	1.25	1.28	1.30	1.34
硬度（绍尔 A）	54	57	62	66	73	78	82	85	88
门尼黏度（120℃）	25	23	26	30	35	41	48	55	72
拉伸强度/MPa	17.2	28.2	34.8	36.7	34.4	31	31	25.5	25.7
100%定伸强度/MPa	1.5	1.7	2.4	2.9	3.9	5.1	6.3	7.7	13.1
300%定伸强度/MPa	2.7	5.6	9.1	12.7	17.5	22	24.5	24.8	—
扯断伸长率/%	470	580	570	540	510	480	440	390	220
永久变形/%	22	24	23	22	19	18	19	25	43
磨耗指数	30	190	285	335	310	280	250	225	190

炭黑对于混炼型聚氨酯橡胶的抗拉强度、耐磨性、模量等方面均有显著的影响。但炭黑用量不宜过高，应在 30 份左右最好。

非炭黑的填料大多数没有补强作用，但白炭黑和沉淀硅酸镁除外。陶土的用量超过 30 份之后，橡胶性能即出现下降趋势，永久变形变得很大，故用量应控制在 30 份左右。

(3) 增塑体系

由于聚氨酯橡胶是高极性橡胶，所以在选择增塑剂时应选择含有极性基团的材料，或含芳烃较高的材料，同时应该注意其挥发温度应在操作温度以上。

增塑剂能提高混炼型聚氨酯橡胶的伸长率，降低硬度，且对模量也有影响。不同增塑剂对聚氨酯橡胶性能的影响列于表 4.2-413。在各种增塑剂中，古马隆树脂具有较好的综合性能，所以在混炼型聚氨酯橡胶中采用最多。

表 4.2-413　不同增塑剂对聚氨酯橡胶性能的影响

增塑剂名称	密度 /g·cm^{-3}	硬度 (绍尔 A)	拉伸强度/MPa	300%定伸应力 /MPa	扯断伸长率 /%
—	—	70	27.5	19.5	420
二苯甲酸三乙醇酯	1.17	61	31	14	480
磷酸三甲苯酯	1.17	64	28	14	480
固体古马隆树脂	1.14	67	39.5	15.5	510
液体古马隆树脂	1.05	60	31.5	8.5	600
邻苯二甲酸二辛酯	0.99	62	26	13	470
脂肪酸季戊四醇酯	1.00	60	27	12.5	470
植物油脂肪酸三甘油酯	0.97	60	28	11	480
壬二酸二异辛酯	0.92	60	27.5	12.5	470
芳香烃油	0.98	62	31	11	540
己二酸二（丁氧基乙氧基乙基）酯	1.01	55	27.5	11	510

10.4.2　热塑型聚氨酯橡胶的配方

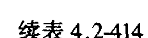
热塑型聚氨酯橡胶的使用性能首先应考虑其耐热性的程度，即在多高的温度下橡胶还具有弹性。因此在合成热塑型聚氨酯橡胶时首先应考虑耐热性，其次应考虑其低温使用性能以及加工性能。

(1) 耐热性的配方

热塑型聚氨酯橡胶的高温行为主要取决于刚性链段。形成刚性链段的是二异氰酸酯和扩链剂。表 4.2-414 列出了二异氰酸酯和扩链剂形成的刚性链段的熔点。

表 4.2-414　各种刚性链段的熔点

二异氰酸酯	扩链剂	链段熔点/℃	链段软化点/℃
MDI	1，4-丁二醇	230～237	120
	乙二醇	241～243	200
	HQEE	247～260	243
	1，6-己二醇	193～198	150
HDI	1，4-丁二醇	160～172	100～148
	乙二醇	120～130	110（熔结）
	HQEE	212～226	140～192
	1，6-己二醇	158～160	100～130



续表 4.2-414

二异氰酸酯	扩链剂	链段熔点/℃	链段软化点/℃
NDI	1，4-丁二醇	320 仍不熔	260（熔结）
	乙二醇	305 不完全熔	200
	HQEE	298～302	288 以上变黑
	1，6-己二醇	290～295	
2，4-TDI	1，4-丁二醇	200～216	140
	乙二醇	118～130	50～160 熔结
	HQEE	200～216	140
	1，6-己二醇	143～157	50～112

从表中可以看出，二异氰酸酯中耐热性最好的是 NDI 和 MDI，TDI 和 HDI 较差。但在制造稳定性较好的热塑型聚氨酯橡胶时多使用 HDI 和 IPDI。扩链剂中高温性能最好的是 HQEE。几种扩链剂的耐热性有如下规律：

HQEE＞乙二醇＞1，4－丁二醇＞1，6－己二醇

若用同样的二醇、二异氰酸酯和扩链剂，橡胶硬度高一些，耐热性也提高。

在制造热塑型聚氨酯橡胶时加入某些无机填料也有助于提高其耐热性，例如云母粉、玻璃纤维等。和其他热塑型弹性体并用，也可提高耐热性。

(2) 耐低温性能的配方

热塑型聚氨酯橡胶的低温性能主要决定于柔性链段。聚醚二醇比聚酯二醇的玻璃化转变温度低，而热塑型聚氨酯橡胶的玻璃化转变温度比相应的原料聚醚二醇或聚酯二醇要高 15～30℃。玻璃化转变温度大概在－25～－60℃之间，对于中等屈挠性能的橡胶来说，这个温度是比较合适的。表 4.2-415 列出了常用聚醚或聚酯多元醇的玻璃化转变温度和熔点。从表中可以看出，在线性聚酯中，聚己内酯、聚己二酸丁二醇都是较好的耐低温二醇，而且有比较高的熔点。

表 4.2-415　各种合成热塑型聚氨酯橡胶用二醇的玻璃化转变温度和熔点

二醇（重均分子量均为 2 000）	T_g/℃	T_m/℃
聚丙二醇	－73	—
聚四亚甲基二醇	－100	32
聚己二酸丁二醇	－71	56
聚（己二醇乙二醇－1，4－丁二醇）	－60	17（37）
聚（己二醇－1，6－己二醇－新戊二醇）	－57	27
聚己内酯	－72	59
聚碳酸－1，6－己二酸	－62	49

(3) 与其他聚合物共混

聚氨酯橡胶可以和其他热塑型材料共混，主要是指热塑型聚氨酯橡胶与其他聚合物形成共混物。热塑型聚氨酯橡胶和 ABS 树脂、聚氯乙烯及聚碳酸酯有很好的相容性。而聚乙烯及聚丙烯和热塑型聚氨酯橡胶的混合物的相容性较差。

热塑型聚氨酯橡胶还被用于增韧脆性聚合物（例如聚氧化甲烯），在聚氧化甲烯中加入少量的热塑型聚氨酯橡胶，能提高耐冲击强度并降低硬度。

热塑型聚氨酯橡胶还可用于部分聚合物的增塑。例如硬度较低的热塑型聚氨酯橡胶在聚氯乙烯中可以作为非抽出性增塑剂。这种共混物比加增塑剂的聚合物优越，在和其他塑料如聚碳酸酯并用时，不产生应力裂纹，并能改善低温屈挠性、耐磨性和耐油性。



热塑型聚氨酯橡胶还可与其他品种橡胶共混，例如三元乙丙橡胶、丁二烯橡胶和异戊橡胶，但由于这些品种的极性弱而不能得到很好的相容性；与丁腈橡胶及丙烯腈－苯乙烯共混物共混时，共混物具有良好的相容性。

10.5 牌号

聚氨酯橡胶可按加工类型、原料组成、结构和用途分类，最常用的分类方法是：加工类型和原料组成。

1）按加工类型分类　前面已经多次提到，聚氨酯橡胶按加工方法分类主要有浇注型、混炼型和热塑型三种。随着聚氨酯橡胶的加工方法的发展，由于原料、合成和加工方法以及应用目的的不同，又出现了与传统类型不同的反应注射型和溶液分散型聚氨酯橡胶。

上述五种类型聚氨酯橡胶的加工方法各不相同。浇注型采用注模成形或无溶剂喷涂等加工方法；热塑型采用注射、挤出或压延等加工方法；混炼型采用模压、挤出或压延等加工方法；反应注射型采用特殊的反应注射成形设备，使反应物同时进行反应和注射，这种方法兼有浇注型和热塑型聚氨酯橡胶加工的特点；溶液分散型是将聚氨酯橡胶分散在有机溶剂或水中，采用涂料或胶乳的加工方法，如涂刷、辊涂、喷涂和浸渍等。

2）按原料组成分类　聚氨酯橡胶主要按低聚物多元醇的品种，有时也按多异氰酸酯和扩链剂的品种分类。按低聚物多元醇一般有聚酯类或聚醚类之分。此分类也可作为加工分类后的二级分类，如热塑型聚酯类聚氨酯橡胶或浇注型聚醚类聚氨酯橡胶等。浇注型聚氨酯橡胶按多异氰酸酯和扩链剂体系分类，如甲苯二异氰酸酯-二元胺体系和二苯基甲烷二异氰酸酯-二元醇体系等。

聚氨酯橡胶的国内外牌号见表4.2-416。

表4.2-416　聚氨酯橡胶的国内外牌号

商品名	生产商	国别	备　注
Cyanaprere	American Cyanamid	美国	浇注型，聚酯类
Catapol SR	ARNCO		浇注型（单组分），聚酯类
Fastcost			浇注型（室温快速固化）
Conathane	Conap		浇注型，多种原料
Adiprene LC	Du Pont		浇注和混炼型，聚醚类
Genthane S	General Tire &Rubber		混炼型，聚酯类
Monothane	Indpol		浇注型（单组分）
Castomer	Isocyanate Products		浇注型，聚内酯类
Tartan	3M		铺地材料
Multrathane	Mobay Chemical		浇注型，多种原料
Bayflex			反应注射型
Texin			热塑型
Polycin	NL Industrles		浇注型，蓖麻油
Solithane	Thiokol Chemical		浇注型，聚酯类
Elastothane			混炼型，聚酯类
Vibrathane	Uniroyal		混炼型，多种原料
RIM	Union Carbider		反应注射型
Castethane	Upion		浇注型，聚酯类
Formrez	Witoo Chemical		浇注型，聚酯类
Millathane	TSE		混炼型
Estane S4620	Chemical Division		热塑型
Estane S8300			热塑型
Estane S4351	B.F.Goodrich		热塑型
JA	山西省化工研究所	中国	浇注型，多种原料
TA			喷涂型，聚内酯类
PA			微孔材料，聚酯类
HA			混炼型，聚酯类
	江苏省化工研究所		浇注型，聚醚类
	沈阳聚氨酯橡胶厂		浇注型，聚酯类
	天津橡胶制品一厂		浇注型，聚酯类
	保定合成橡胶厂		铺地材料，聚醚类
	南京橡胶厂		铺地材料，聚酯类
	扬州合成化工厂		浇注型，聚醚类
	上海胶带厂		浇注型，聚酯类

编写：李忠明（四川大学）
权　慧（四川大学）
许向彬（四川大学）
尹　波（四川大学）
廖永霞（四川大学）
于润泽（四川大学）

第3章　特种合成橡胶

1　硅橡胶（SI）

1.1　性能

硅橡胶生胶是以硅氧烷（—R_2SiO—）为链节、聚合度为5 000～10 000、分子量约为10万～80万的高分子化合物。具有优异的耐热性、耐寒性（其耐高低温性一般在－60～250℃）、耐天候性，优良的脱模性、电气性、透气性、导热性、防水性及良好的温度稳定性、电气特性等。硅橡胶的Si—O主链外面包裹着一层憎水有机基团，其中密集的氢原子与水分子中的氢原子相互排斥，而产生空间位阻，使水分子难于与亲水的硅原子相互接触，表现出极强的憎水性，所以硅橡胶表面不为水及通用胶黏剂所浸润，具有防粘作用，极难粘接。但是，酸、碱等离子型物质容易使Si—O键断裂。聚硅氧烷的分子间力小，所以气体和水蒸气的透过性较好，耐寒性也较优异，但力学强度差。硅橡胶的另一个特点是，即使有机基团分解也仍残存二氧化硅。例如合成橡胶燃烧后变成碳，而硅橡胶燃烧后变成绝缘性物质——二氧化硅，具有可保持电绝缘性的优点。

硅橡胶优异的耐热性来自于其分子结构特征，其分子主链的Si—O键键能（443 kJ/mol）远高于一般橡胶分子主链的C—C键键能，离解能极大。硅橡胶在很宽的温度范围内保持着优良的弹性。随着温度的升高，其他有机橡胶的抗张强度和伸长率急剧降低，但硅橡胶降低的趋势很小。硅橡胶比其他有机橡胶的耐热老化性能也远为优异。另外，在用作工业材料尤其是密封圈等时，高温下的压缩蠕变特性和弹性模量往往成为需要解决的问题，然而硅橡胶则无论是在高温下还是低温下这些特性均很稳定。硅橡胶的缺点之一是在密封状态下加热时会引起分子链的解聚，导致力学强度及蠕变特性的降低。另外硅橡胶对高温饱和水蒸气的抗耐性也不算很好。由于构成硅橡胶分子的硅氧烷链发生断裂而性能显著降低，这是由于交联剂的分解产物所促成的。因而采用交联剂用量少的甲基乙烯基硅橡胶，再加以充分的后硫化便可以得到相当好的结果。

除对某些特殊的油和化学药品外，普通硅橡胶的耐油和耐溶剂性总体来看是不好的，膨胀率相当大。但是，由于硅橡胶分子链的稳定性高，经过高温膨胀后，一经挥发之后便基本可以恢复其初始性能。另外，氟硅橡胶、腈硅橡胶等则具有相当优异的耐油和耐化学药品性能。

从分子结构来看，硅橡胶为非极性聚合物，绝缘电阻、介电特性优良。电绝缘用硅橡胶以甲基乙烯基型硅橡胶为主。

硅橡胶的耐天候性也像耐热性一样极为优异，采用通常的试验方法几乎看不出老化。

根据硅原子上结合的有机基团可将硅橡胶大致上分为四类：二甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基硅橡胶、氟硅橡胶等。其中甲基乙烯基类硅橡胶是目前用得最多的一种。

各类硅橡胶的分子结构及其性能分别如下。

二甲基类（MQ）：

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & \\
 & | & & | & & | & & | & \\
—O— & Si & —O— & Si & —O— & Si & —O— & Si & — \\
 & | & & | & & | & & | & \\
 & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 &
\end{array}
$$

耐高低温，使用温度为60～250℃；具有优良的耐气候老化、抗臭氧性能，优良的电气绝缘性、耐电弧、电晕、防湿、生理惰性、高透气性等性能。但力学性能、耐酸碱、耐溶剂性能较差。

甲基乙烯基类（VMQ）：

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & \\
 & | & & | & & | & & | & \\
—O— & Si & —O— & Si & —O— & Si & —O— & Si & — \\
 & | & & | & & | & & | & \\
 & CH_3 & & CH_3 & & CH & & CH_3 & \\
 & & & & & \| & & & \\
 & & & & & CH_2 & & &
\end{array}
$$

甲基乙烯基硅橡胶属于高温硫化硅橡胶，无毒、无味、无嗅、无色、透明、有生理惰性、耐老化，常温下为稍具流淌性的高黏滞塑性物质。能溶解于多种非极性溶剂，如在苯、甲苯中能全部溶解。耐高、低温，可在－50～200℃范围内长期使用，还具有抗臭氧，耐候以及良好的电性能。甲基乙烯基硅橡胶经明火燃烧，其分解的主要残留物SiO_2具有良好的绝缘性能和阻燃性。对低浓度酸、碱、盐以及油类的耐受性较好，但在高浓度高温时则发生解聚重排。具有光解和热解反应，加氧化剂可以发生交联。其硫化性能优异，用2，4-过氧化二氯苯甲酰（DCPB）为硫化剂可在常压下进行热空气硫化。加入带活泼化学基团的物质，可以发生加成交联。也可以通过热或光的作用使其发生交联。此外，该类硅橡胶硫化胶的强度、压缩永久变形、耐油等物理性能也比较好；从综合性能来看，其乙烯基含量也最适宜，为0.5%（摩尔分数）。通过选择适当的填充剂等措施，可以制作成高压导线外皮、绝缘外壳、密封制品等。

甲基苯基乙烯基类（PVMQ）：

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & C_6H_5 & \\
 & | & & | & & | & & | & \\
—O— & Si & —O— & Si & —O— & Si & —O— & Si & — \\
 & | & & | & & | & & | & \\
 & CH_3 & & CH & & CH_3 & & C_6H_5 & \\
 & & & \| & & & & & \\
 & & & CH_2 & & & & &
\end{array}
$$

甲基苯基乙烯基硅橡胶除具有甲基乙烯基硅橡胶的性能外，还具有耐－100℃低温（低苯基时），耐1×10^8 R（1 R＝2.58×10^{-4} C/kg）射线辐射（高苯基时）等特性。

甲基氟代烷基类（氟硅橡胶）（FVMQ）：

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & \\
 & | & & | & & | & & | & \\
—O— & Si & —O— & Si & —O— & Si & —O— & Si & — \\
 & | & & | & & | & & | & \\
 & CH_2 & & CH & & CH_2 & & CH_2 & \\
 & | & & \| & & | & & | & \\
 & CH_2 & & CH_2 & & CH_2 & & CH_2 & \\
 & | & & & & | & & | & \\
 & CF_3 & & & & CF_3 & & CF_3 &
\end{array}
$$

以四氯化碳、乙烯、氢氟酸、甲基氢二氯硅烷等原料，经调聚、氟化、加成、水解、裂解、聚合等工艺过程而制得。生胶为无色或微黄色、半透明胶片，可溶于丙酮或乙酸乙酯等溶剂中。氟硅胶低温柔韧性好，脆点为－60℃，耐高温性也好，正常条件下长期使用温度为－55～200℃。它具有优良的耐航空燃料油、液压油、石油泵机油、化学试剂及溶剂等性能。



液体硅橡胶也是硅橡胶中重要的一种，其制品具有一系列良好的特点。①对温度的适应性强。在较大的温度范围内能保持良好的弹性和力学性能，耐高温可达到 200℃，加入稳定剂后，可达到 250～300℃，耐低温可到 -50℃。②纯度高、透明性及透气性好，并具有良好的力学性能和卫生特性，可适用于医疗保健用品及人体器官修补等。③挥发物含量少，适用于食品包装。④耐油、耐化学药品。⑤耐老化、耐光照（包括 UV 和 X 射线）。⑥绝热性和绝缘性特别突出。随着液体硅橡胶技术的进步，在液体硅橡胶成形的基础上，又发展了新的注射成形工艺——液体硅橡胶共注射成形工艺。这一新型注射成形工艺，可以生产出 2 种以上不同材料组成的复合产品，如由芯层材料和表层材料组成的双复合产品。这种产品可以更充分地发挥各自独特的性能，如表层更耐磨、更耐化学腐蚀，而芯层则保持良好的弹性，或者是表层为耐阻燃高价材料，而芯层为低价普通材料。

1.2 用途

硅橡胶的应用世界各国不尽相同，日本主要用于电子电气、建筑、汽车和食品医疗，美国主要用于建筑、汽车、电子电气等，而西欧则绝大多数用于建筑。

我国硅橡胶应用随着国民经济和国防科技的发展与人民生活水平的提高已从早期的主要用于电子电气等部门扩大到汽车、建筑、医药、医疗卫生等众多领域，而且有些应用是不可缺少和不可代替的。如火箭发射中的耐烧蚀硅橡胶腻子；飞行器中耐高低温硅橡胶电线电缆；输配电用的耐高压硅橡胶绝缘子等。

近年来，硅橡胶在汽车上的应用逐渐增多，一辆汽车有 500 多个硅橡胶制件，如在引进的奥地利 Steyr（K29）重型汽车上，硅橡胶的用量为 1.9 kg/辆，上海桑塔纳轿车有机硅密封胶每年用量达 16 t。硅橡胶在汽车上的主要用途是：利用单组分室温硫化硅橡胶（RTV-1）作密封，如发动机油盘（油底壳）和变速箱密封、桥壳结合密封、发动机阀盖罩密封、汽缸垫丝网印刷微密封、轿车前灯和尾灯组件的封装、风挡玻璃的密封，以及制作各种橡胶制件，如进气歧管连接防护橡胶圈、离心机油滤清器 O 形圈、汽缸与曲轴 O 形圈等。

硅橡胶的耐热性很好，在 -80～250℃的广阔范围内保持着优良的弹性，因此可用于医疗器械、电绝缘材料、密封件等；另外，在用作工业材料尤其是密封圈等时，无论是高温还是低温下硅橡胶的压缩蠕变特性和弹性模量等特性均很稳定。硅橡胶由于高温特性比其他有机橡胶优越，故可用作 0.6～6 kV 级的耐热性绝缘电线。

硅橡胶良好的绝缘电阻、介电特性，使其在高电压行业可用作绝缘外套，避雷器、绝缘子、互感器等高压电器的外套等。

高温硫化硅橡胶可加工成各种型材，如胶管、胶条、胶辊、胶布等，用于航空、宇航工业；在电子电器工业中广泛用于电脑、电话、传真机、各种电器键盘按键、绝缘子和保护罩等；电缆工业广泛应用硅橡胶作各种软管、插管、整容、人造器官等高温硫化橡胶中甲基乙烯基硅橡胶是最通用品种，目前占主导地位，适于制造压缩永久变形小的厚制品和压制品，在电子工业、航空工业、国防工业、机械工业、建筑工业和医疗卫生部门广泛应用；因无毒，对人体生理反应小，可做外科整形、人造心脏瓣膜、血管等，主要用于制造绝缘材料、密封材料、防震材料、胶管胶布、垫片垫圈、各种耐热、耐寒制品和医用材料，也可用于食品工业，与食品直接接触；甲基苯基乙烯基硅橡胶是分子链中引入苯基，低温性能好，耐寒、成本低，耐燃、耐辐射，所以在宇航工业、尖端技术方面应用，主要用于制造耐 -100～250℃、耐辐射、耐烧蚀的制品；氟硅橡胶耐化学品、耐溶剂、耐润滑油性能优良，在非极性溶剂中膨胀率小，常做与燃料油和润滑油接触的胶管、垫片、密封圈、衬里等，也可制造医用胶管、人工脏器等医疗卫生用品；腈硅橡胶分子侧链含 β-氰乙基或 γ-氰丙基，极耐油和溶剂，耐寒性优异，可在 -60～180℃保持弹性，可应用于航空工业，汽车工业和石油工业做密封材料。

室温硫化硅橡胶除具有优异的耐氧化性、耐臭氧性、电绝缘性、生理惰性、耐烧蚀性及宽广的高低温交变性外，还具有使用方便等特点，并能就地成形，不需要专门的加热加压设备。以硅橡胶粉为原料，可制得滑动性和耐久性均好的刮水板橡胶用涂料。由室温硫化硅橡胶分散液与聚氨酯泡沫橡胶复合而成的建筑涂料可用于屋顶的隔离，能有效防止渗水，减少取暖费用和空调费用，节约能源。这种涂料还可用于管道、受热容器和储罐等的隔离，具有良好的保温效果。室温硫化橡胶还可用作烧蚀涂层。

近十几年来，硅橡胶作为生物适应材料的研究已取得了很大的进展，并且有许多功能化、系列化的医用硅橡胶制品投入了临床应用。这些制品根据其用途，大致可分为：①脑外科用人工颅骨、脑积水引流管、人工脑膜；②耳鼻喉科用人工鼻梁、鼻孔支架、鼻腔止血带气囊分道导管、人工耳廓、人工下颌、“T”型中耳炎通气管、人工鼓膜、人工喉、喉罩、”T”型气管插管、泪道栓、吸氧机波纹管；③胸外科用体外循环机泵管、胸腔引流管、人工肺薄膜、胸腔隔离膜、人工心瓣；④内科用胃管、十二指肠管、胃造接管；⑤腔外科用腹膜透析管、腹腔引流管、“T”型或“Y”型管，毛细引流管、人工腹膜；⑥泌尿科和生殖系统用单腔导尿管、梅花型导尿管、双腔或三腔带气囊分道导管、肾盂造接管、阴茎假体、子宫造影导管、人工节育器、皮下植入型避孕药物缓释胶棒、胎儿吸引器；⑦骨科用人工指关节、人工月骨、人工肌膜、人工膝盖膜、减振足垫；⑧皮肤科用人工皮肤、软组织扩张器、疮疤帖；⑨整形用人工乳房、修补材料等几大类。

在医用硅橡胶制品中，除了人体安全性外，其物理力学性能也是保证其使用寿命和可靠性的重要技术指标。像人工指关节、人工乳房包膜、软组织扩张器包膜、膝盖膜瓣、泵管、波纹管、阴茎假体、人工颅骨涂层等对物性要求高的制品，就必须采用高强度、高抗撕、高定伸、低变形及屈挠性良好的医用硅橡胶胶料进行制作。

此外，硅橡胶在其他领域的应用研究也十分活跃，如南京工业大学和南京江浦陡岗塑料厂最近采用硅橡胶研制出彩色电视机用橡胶高压帽和橡胶楔子；中科院兰州化物所开发出了针对呼吸困难者的医用富氧器或以节能为目的的燃烧系统的甲基硅橡胶均质膜；中国地质大学和中南民族学院在单组分室温硫化硅橡胶胶黏剂中加入一定比例的活性填料水泥使胶层具有触变性，用于治理铸铁下水管的渗漏等。

1.3 改性

硅橡胶具有典型的聚有机硅氧烷特性，主链键能高，结合十分牢固，使硅橡胶具有耐热、耐候、抗氧化、阻燃及耐辐射等特性；聚硅氧烷分子呈螺旋结构，有机基团朝外排列，并绕 Si—O 键旋转，引起分子体积变大，内聚能密度变低。当硅氧烷主链中引入其他链节或硅原子上连结的甲基部分被其他基团取代、采用不同的硫化方法、与其他橡胶材料并用等，均可造成硅橡胶特性的变化，这都给人为设计及控制硅橡胶性能创造了有利条件。

1.3.1 硅橡胶与三元乙丙橡胶并用

硅橡胶（SR）与三元乙丙橡胶（EPDM）是硅橡胶应用较多的一个并用体系。硅橡胶与乙丙橡胶有较好的相容性，

并用胶性能良好。SR/EPDM 并用胶混炼条件的控制，对其并用硫化胶的物理力学性能可产生很大影响。例如，经高温（130℃）及常温的混炼温度制得的 SR/EPDM 并用橡胶，利用2,5-二甲基－2,5-二（叔丁基过氧）己烷（双－2,5）为硫化剂（1.5%），硫化后制得的并用硫化胶在物理力学性能上的差异很大。经高温混炼并加入偶联剂的 SR/EPDM（30/70）并用硫化胶，其拉伸强度达到 14 MPa，扯断伸长率 350%；高温混炼未加偶联剂时，并用硫化胶的拉伸强度 11 MPa，扯断伸长率为 450%；常温混炼并用硫化胶的拉伸强度 10 MPa，扯断伸长率为 500%。这是因为，高温混炼时，三元乙丙橡胶黏度明显下降，共混时增大了与硅橡胶的相容作用；此外，偶联剂 γ-（甲基丙烯酰氧基）丙基三甲氧硅烷与白炭黑的作用可增强硅橡胶与三元乙丙橡胶的相互作用。

填充炭黑的 SR/EPDM 并用胶，其并用硫化胶的强伸性能随硅橡胶（SR）含量的增加而下降，但并用硫化胶，老化后强伸性能的保持率随硅橡胶含量增加而提高。当 SR/EPDM 并用比 50/50 时，并用硫化胶的拉伸强度为 7.6MPa，扯断伸长率为 185%；经 150℃×72h 热老化后，并用硫化胶的拉伸强度保持率为 80%，伸长率保持率为 69%。

在 SR/EPDM（30/70）并用橡胶中填充 50 份各种炭黑及各种白炭黑，制得并用硫化胶的物理力学性能见表 4.3-1。可以看出，填充 50 份白炭黑（Aerosi1300）时，SR/EPDM 并用硫化胶的拉伸强度最高，达到 15.3 MPa；填充 50 份碳黑的 SR/EPDM 并用硫化胶经热老化后，都有较高的拉伸强度保持率（达到 90%以上），也有较高的伸长率保持率；而采用白炭黑的 SR/EPDM 并用硫化胶却有较低的拉伸强度保持率和伸长率保持率。说明填充炭黑的 SR/EPDM 并用硫化胶的耐老化性优于填充白炭黑的并用硫化胶。

表 4.3-1 SR/EPDM（30/70）并用橡胶中填充 50 份炭黑或白炭黑对并用硫化胶性能的影响

性 能	炭黑 N539	炭黑 N660	炭黑 N330	白炭黑 Aerosil 300	白炭黑 R974	4# 白炭黑	2# 白炭黑	沉淀法白炭黑
硬度（邵氏 A）	65	54	60	78	78	78	63	68
拉伸强度/MPa	7.5	8.0	8.8	15.3	10.0	17.6	8.0	5.4
扯断伸长率/%	196	324	252	472	344	548	356	216
热老化（150℃×72 h）								
拉伸强度保持率/%	98.5	93.8	91.2	41.8	54.0	60.2	57.5	63.0
伸长率保持率/%	85.6	78.7	81.1	74.1	40.2	85.4	65.0	24.3
压缩永久变形（压缩 30%，常温 24 h）/%	8.32	8.55	9.33	15.9	16.2	17.6	10.7	11.8
压缩永久变形（150℃×24 h）/%	29.8	31.3	34.6	52.8	60.2	71.6	40.6	42.5

不同并用比的 SR/EPDM 并用橡胶以过氧化二异丙苯（DCP）及 1，4-双叔丁基过氧异丙基苯为硫化剂，所得并用硫化胶具有不同的物理力学性能。实验表明，采用 DCP 作为硫化剂时，在硫化剂用量恒定时，SR/EPDM 并用硫化胶的拉伸性能随硅橡胶用量减小而降低；而当 SR/EPDM 并用比为 50/50 时，硫化剂的品种和用量不同则使 SR/EPDM 并用硫化胶的物理力学性能有不同表现。

1.3.2 硅橡胶与丙烯酸酯橡胶并用

硅橡胶（SR）可以与丙烯酸酯橡胶（ACM）并用，并用效果良好。硅橡胶与丙烯酸酯橡胶并用，大分子结构发生如下反应：

$$-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle O-CH_3}{|}}{\underset{C=O}{\underset{|}{CH}}}- \longrightarrow -CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle O-CH_3}{|}}{\underset{C=O}{\underset{|}{\dot{C}}}}- \quad (A^{\cdot})$$

$$CH_3-\overset{\overset{|}{O}}{\underset{\underset{|}{O}}{Si}}-CH{=}CH_2+A \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{|}{O}}{\underset{\underset{|}{O}}{Si}}-\dot{C}H-CH_2A$$

$$\longrightarrow CH_3-\overset{\overset{|}{O}}{\underset{\underset{|}{O}}{Si}}-\underset{\underset{A}{|}}{CH}-\dot{C}H_2$$

SR/ACM 并用橡胶与单用硅橡胶和丙烯酸酯橡胶的配方和性能见表 4.3-2。

1.3.3 硅橡胶与其他橡胶并用

1）硅橡胶与天然橡胶并用　硅橡胶与天然橡胶的并用橡胶可采用硫黄体系或有机过氧化物（DCP）进行硫化，二者都有较好的硫化效果。DCP 对硅橡胶及天然橡胶的硫化反应如下：



表 4.3-2　SR/ACM 并用胶与硅橡胶、丙烯酸酯橡胶的配方及硫化胶性能

项目	1	2	3	4	5	6
橡胶或并用胶	SR/ACM 100	SR 100	Nipol AR42 100	Nipol AR72 100	Nipol AR51 100	Vamac G 100
硬脂酸	—	—	1.0	1.0	1.0	2.0
炭黑（N330）	—	—	50	50	50	50
防老剂 Nocrac CD	—	—	1.0	—	1.0	1.0
防老剂 Nocrac 630F	—	—	—	1.0	—	—
有机过氧化物（Percadox 14/40）	1.5	—	—	—	—	—
助硫化剂 Vulnoc PM	1.5	—	—	—	—	—
防焦剂 NA Nonscorch N	0.3	—	—	—	—	—
有机过氧化物 JC-8	—	0.5	—	—	—	—
硫化剂 AB Volnoc AB		—	1.5	—	1.5	—
硬脂酸钠	—	—	—	3.0	—	—
硬脂酸钾	—	—	—	0.5	—	—
硫黄	—	—	—	0.15	—	—
胺类硫化剂 Diak 1	—	—	—	—	—	1.25
促进剂 Nocceler D	—	—	—	—	—	4.0
硫化条件（平板硫化机一段硫化）						
温度/℃	170	170	170	170	170	170
时间/min	10	10	20	20	20	20
烘箱硫化（二段硫化）						
温度/℃	175	175	175	175	175	175
时间/min	4	4	4	4	4	4
老化前性能						
拉伸强度/MPa	8.9	7.1	12.3	15.7	16.2	20.7
扯断伸长率/%	280	200	260	240	300	350
硬度（邵氏 A）	71	72	68	59	76	76
老化 200℃ × 120 h						
拉伸强度变化率/%	-59	+10	-51	-58	-65	-74
伸长率变化率/%	-84	-25	-88	-93	-63	-84
硬度变化	+8	+3	+24	+33	+17	+14
脆性温度/℃	-43	< -70	-27	-30	-12	-39

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-C_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5-C(CH_3)_2-O\cdot$$

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-O\cdot + \left[O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O\right] \longrightarrow \left[O-Si(CH_3)(\dot{C}H_2)-O-Si(CH_3)_2-O\right] + C_6H_5-C(CH_3)_2-OH$$

$$2\left[O-\overset{CH_3}{\underset{\dot{C}H_2}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O\right] \longrightarrow \begin{matrix}\left[O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\overset{CH_3}{Si}-O\right]\\ CH_2\\ CH_2\\ \left[O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{Si}-O\right]\end{matrix}$$

$$\text{或}\ \begin{matrix}\left[\dot{C}H-\overset{CH_3}{\overset{+}{C}}=CH-CH_2\right]\\ \left[O-\overset{\dot{C}H_2}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O\right]\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}\left[CH-\overset{CH_3}{C}=CH-CH_2\right]\\ CH_2\\ \left[O-\underset{CH_3}{Si}-O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O\right]\end{matrix}$$

$$\text{或}\ 2\left[\dot{C}H-\overset{CH_3}{C}=CH-CH_2\right] \longrightarrow \begin{matrix}\left[CH-\overset{CH_3}{C}-CH-CH_2\right]\\ \left[CH-\underset{CH_3}{C}-CH-CH_2\right]\end{matrix}$$

SR/NR 并用橡胶的配方及并用硫化胶的物理力学性能见表 4.3-3。可以看出，随着 SR/NR 并用橡胶中硅橡胶含量的增加，其并用硫化胶的拉伸强度逐渐下降，扯断伸长率也有下降的趋势。

表 4.3-3　SR/NR 并用橡胶配方及并用硫化胶物理力学性能

组分与性能 \ 配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
硅橡胶			100	20	20	20	30	30	30	40	40	40	50	50	50
天然橡胶	100	100		80	80	80	70	70	70	60	60	60	50	50	50
白炭黑	30	30		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ZnO	5	5		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂 D	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
促进剂 TMTD	0.5			0.5		0.5	0.5		0.5	0.5		0.5	0.5		0.5
促进剂 CBS	1			1		1	1		1	1		1	1		1
硫黄	1			1		1	1		1	1		1	1		1
有机过氧化物 DCP		1	1		1	1		1	1		1	1			
硫化 170℃ × 20 min															
100%定伸应力/MPa	1.12	1.05	0.92	1.13	1.05	1.15	1.13	0.75	1.5	0.07	1.13	1.31	1.13	0.97	1.37
200%定伸应力/MPa	1.99	2.10	1.73	1.92	2.14	1.96	2.04	1.23	2.82	1.86	1.66	2.27	1.92	1.82	2.32
300%定伸应力/MPa	3.45	3.28	2.84	3.16	3.85	3.22	3.39	2.05	4.6	3.87	2.50	3.64	2.98	3.15	3.54
拉伸强度/MPa	13.5	11.7	6.9	15.0	11.3	15.2	9.35	11.54	10.11	8.23	8.23	7.90	4.28	5.16	4.59
扯断伸长率/%	580	506	490	630	530	600	590	700	480	540	605	480	400	410	370
硬度（邵氏 A）	43	45	39	50	46	52	47	38	52	50	48	55	57	51	60
回弹性/%	45	44	28	37	26	39	3	23	25	40	27	38	40	39	40

2）硅橡胶与丁腈橡胶并用　甲基乙烯基硅橡胶与丁腈橡胶（Hycar1042）并用也有良好的并用效果。并用橡胶的硫化剂是 2，5-二甲基-2，5-二叔丁基过氧己烷（Varox），用量为 5.0。在 SR/NBR 并用橡胶中填充 50 份白炭黑（Aerosil），其并用硫化胶的强伸性能随硅橡胶含量的减少而增大。如 SR/NBR 并用比为 80/20 时，并用硫化胶拉伸强度只有 6.1 MPa，扯断伸长率为 193%；而 SR/NBR 并用比为 30/70 时，并用硫化胶拉伸强度达到 11.4 MPa。扯断伸长率为 278%。当 SR/NBR 并用比为 60/40 时，并用硫化胶的扯断伸长率出现最低值（见表 4.3-4）。



表 4.3-4 SR/NBR 并用硫化胶不同并用比的强伸性能

SR/NBR 并用比	100%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%
100/0	1.5	5.2	345
80/20	3.8	6.1	193
60/40	5.0	6.7	166
50/50	4.7	6.6	182
30/70	4.9	11.4	278
10/90	4.7	13.3	288
0/100	3.6	11.9	265

3) 氟硅橡胶与其他橡胶并用 氟硅橡胶是在侧链引入氟代烷基的一类硅橡胶，具有良好的耐热性，极佳的耐油性和耐溶剂性。氟硅橡胶与其他橡胶并用后的并用硫化胶有良好的物理力学性能，例如氟硅橡胶（LS420）与丁腈橡胶（Hycar 1042）并用就有良好的并用效果。

氟硅橡胶与丁腈橡胶并用，采用硫化剂 2，5-二甲基-2，5-二叔丁基过氧己烷（双-2，5），用量为 5.0 份。填充 15 份白炭黑制成的 LS420/NBR 并用硫化胶，其拉伸强度和扯断伸长率随着并用橡胶中氟硅橡胶（LS420）含量的增加而下降，如表 4.3-5 所示。

表 4.3-5 LS 420/NBR 并用硫化胶物理力学性能与并用比关系

氟硅橡胶 LS420	NBR（Hycar 1042）	100%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	硬度（邵氏 A）
100	0	3.3	6.6	172	72
80	20	5.4	6.1	107	91
50	50	4.6	9.3	220	81
20	80	3.9	14.0	295	76
0	100	3.6	11.8	265	74

1.4 助剂与制品配方

1.4.1 硫化剂

硅橡胶的生胶是未经硫化（交联）的基础聚硅氧烷，它与各种配合剂混合成胶料，再经硫化后方能得到不同用途的硅橡胶制品。基础胶料的分子量对硅橡胶的物理力学性能有着重要的影响。硫化胶拉伸强度随胶料分子量的增加显著减少。当含乙烯基的胶料分子链太长时，分子链的相互缠绕形成网状阻碍了交联的发生。因此中低分子量的含乙烯基胶料在硫化后会表现出较高的拉伸强度。当分子量在 25 000～40 000时，硫化胶有比较合适的强度。聚合物的结构也对硫化胶性能有很大影响。例如聚合物中的悬垂链段可能成为网络中的缺陷而降低最终产品的强度。当交联官能团位于链端时，产生的悬垂链段很少。例如带端乙烯基的生胶，由于减少了悬垂链段，硫化胶的力学性能有所提高。因此，国外大公司用的生胶普遍都带有端乙烯基。交联方式与悬垂链段多少也有很大关系，如用高能辐射交联，可以产生大量的悬垂链段。

缩合型硅橡胶和加成形硅橡胶使用的硫化剂种类不同，硫化机理也有差别。缩合型硅橡胶有醋酸型、酮肟型、醇型等多种硫化剂。而加成形硅橡胶硫化剂多为甲基氢硅氧烷。硫化剂的分子量和结构对硅橡胶的最终性能有着重要的影响。对于加成形硅橡胶如果要求足够的拉伸强度，硫化剂的分子量也不能太高。一般硫化剂分子量不宜超过 30 000。

催化剂对硅橡胶的硫化效果也有较大影响。有研究表明，含有乙烯基的胶料比不含乙烯基的胶料交联速度和交联密度都大，因此有较高的力学强度。随催化剂用量增加，胶料的拉伸模量缓慢增加。

总的来讲，硅橡胶采用的硫化剂主要有有机过氧化物、脂肪族偶氮化合物、无机化合物、中子等射线照射以及其他（碳酸铵、氨蒸气）等。其中最普通最常用的为过氧化物硫化，过氧化物硫化是按游离基反应进行的。在以过氧化物硫化时，有所谓后硫化（即二次硫化）问题。为了去除硫化剂在硫化过程中的分解产物（在采用过氧化苯甲酰时分解产物为苯甲酸），去除填充剂和其他配合剂中的水分等，进行加热处理是必要的。通过加热处理还可以使胶料的电性能、压缩永久变形等性能得以提高和稳定。在一般情况下，典型的后硫化条件为 150℃ ×（5～10）h，200～250℃ ×（1～5）h。特别是对于电绝缘制品后硫化可以改善绝缘电阻或介电特性。

1.4.2 补强剂

硅橡胶分子间力小，属非结晶结构胶种，用过氧化物硫化的纯胶（不加补强填充剂）的物理性能很差，因此，补强填充剂是硅橡胶制品的不可缺少的配合成分。

硅橡胶使用的补强填充剂为白炭黑、氯镁石、碳酸钙、氧化锌等。硅橡胶采用普通炭黑作补强填充剂存在着阻碍硫化和降低耐热性等缺点。因此现在除了导电等特种用途外，硅橡胶均不使用炭黑作补强填充剂。

表 4.3-6 为各种橡胶的补强倍率。其中硅橡胶的补强倍率最大，绝大多数补强填充剂对硅橡胶均有补强效果。

表 4.3-6 各种橡胶的补强倍率

橡胶种类	拉伸强度/MPa		补强倍率
	纯橡胶	补强橡胶	
顺丁橡胶	1.5	15	10
丁苯橡胶	2.0	20	10
丁腈橡胶	2.0	20	10
异戊橡胶	1.5	150	10
甲基橡胶	2.0	12	6
天然橡胶	20	32	1.6
氯丁橡胶	15	25.5	1.7
丁基橡胶	25	35	1.4
硅橡胶	0.35	14	40

对硅橡胶补强特性的影响因素较多，主要包括生胶、交联剂、催化剂、填料等，而填料是橡胶补强最主要的手段。硅生胶分子链高度的移动性使硅橡胶产生裂纹并促使裂纹发展，硅生胶摩尔质量即使高达 50 万 g/mol（HTV 胶），其强度和弹性仍然很低，因此硅橡胶不仅需要交联，而且还需要高细度的填料补强才能获得实用性能。一般说来，填料对胶料的补强效应决定于填料粒子与胶料之间相互作用的强度，填料和橡胶链之间的吸附形成弱的物理吸附作用，同时橡胶链吸附在分散的 SiO_2 粒子表面，使粒子间距小于粒子自身直径，从而产生结晶化效果，强化了吸附层内分子间的吸引力；填料表面基团（如 SiO_2 表面硅羟基）还可与橡胶链形成强的化学键。拉伸强度、抗撕裂强度等破坏力学参数主要与强的化学键数量有关。因此对硅橡胶的补强来说，不但要求填料粒子小，比表面积大，还要求填料有较高的活性，能够与硅橡胶链形成一定的化学键。例如未经处理的 SiO_2 的表面含有大量的硅羟基，作为补强填料可以达到很高的强度



(但过多的硅羟基结合造成结构化，给胶料的加工带来困难)，另外还可利用硅羟基在 SiO_2 表面引入含乙烯基的橡胶链段加强填料与胶料的结合。而碳酸钙的粒子尽管很小，但没有活性，与胶料之间很难形成化学结合，所以只能作为半补强填料。

硅橡胶最常用的补强填料是白炭黑（SiO_2）。补强用的 SiO_2 按其制法可分为气相法和沉淀法两大类。气相法 SiO_2 由四氯化硅在氢气和氧气中燃烧生成，纯度高，粒径细，比表面积大，补强效果好。所得硅橡胶的电性能、密封耐热性、疲劳耐久性、热空气硫化特性都非常好。气相法 SiO_2 是硅橡胶补强填料中研究得最多、最成熟的一种。沉淀法 SiO_2 则是由水玻璃（硅酸钠）在盐酸或硫酸中反应制得的，含水量较大、粒子较粗、比表面积低。因此制得的硅橡胶的电性能、耐热性及补强效果一般不及气相法。但气相法 SiO_2 的价格较高，约为生胶的 1.5～2 倍；而沉淀法 SiO_2 成本低廉，价格仅为生胶的 1/4～1/2。因此选择使用廉价的沉淀法 SiO_2 代替或部分代替气相法 SiO_2 对降低硅橡胶成本，进一步扩大硅橡胶制品应用范围及数量具有重要的意义。Okel 等选取 25 种沉淀法白炭黑的物理性能作为研究对象，系统地研究了沉淀法白炭黑的各种物理性能对硅橡胶物理力学性能的影响。他们认为：根据沉淀法白炭黑的比表面积、吸油度、pH 值、粒径、吸湿性、残余钠及金属盐类等综合性能参数，才能确定硅橡胶的最终性能。一般来说，高比表面积和吸油度、较小聚集粒径、低吸湿性、低残留钠和金属盐类，以及 pH 值在 5.5～6.0 之间的沉淀法白炭黑有好的补强性能。SiO_2 原位沉淀补强 PDMS 是另一种很好的硅橡胶补强方法，采用此方法可以通过交联密度、SiO_2 填充量和催化剂浓度有效地控制 SiO_2 粒子尺寸。SiO_2 表面存在的硅羟基可以导致胶料的结构化，但过度的表面处理又降低了 SiO_2 的补强性能，因此适当处理 SiO_2 很重要。如果分别用六甲基二硅烷、二乙烯基二硅烷作为 SiO_2 表面处理剂除去 SiO_2 表面羟基，会发现用后者处理的 SiO_2 补强硅橡胶力学性能好于用前者处理的 SiO_2 补强硅橡胶。这是因为用后者处理的 SiO_2 表面带有乙烯基，可以参加交联反应，从而加强了填料和胶料之间的结合力。

虽然 SiO_2 至今仍是硅橡胶补强填料中用量最大的一种，但价格较高，促使人们试图寻找价格低廉的补强填料代替 SiO_2 以降低成本。采用熔融插层法可以制得硅橡胶和有机蒙脱土的纳米复合材料，物理力学性能比未补强胶料的有很大的提高，非常接近气相法 SiO_2 补强的硅橡胶。改性超细矿物粉对硅橡胶也有很好的补强性能。利用高速气流粉碎机将矿物粉（主要为滑石粉、石英、钙硅石）粉碎成平均粒径小于 2 μm、表面积大于 100 m^2/g 的粉体，然后用适当偶联剂处理，作为硅橡胶补强填料。处理后的矿物粉对硅橡胶有较好的补强性能，矿物粉体的表面处理是提高其补强性能的重要因素。沸石是一种天然材料，与其他补强填料相比，价格较低。稻壳灰（RHA）是加工稻米过程中，稻壳燃烧后的剩余物，外层生成炭化层含量较高的黑色稻壳灰（BRHA），其主要成分为 SiO_2，也能起到补强作用。

1.5 牌号和产品

室温硫化硅橡胶的牌号、用途列于表 4.3-7。表 4.3-8 为这些室温硫化硅橡胶的性能。表 4.3-9、表 4.3-10 则分别为高温硫化硅橡胶的牌号、用途与性能。

表 4.3-7 室温硫化硅橡胶产品

产品类型	产品牌号	性能特点	用途
单组分	SES-1	单组分溶剂型硅橡胶涂层，常温固化，在电器元件表面形成保护涂层	输变电设备防污闪
	SES-2	中性单组分胶黏剂，粘接强度高，耐候性优异，对金属无腐蚀	机车车辆，密封防护
	SES-3	单组分常温固化型胶黏剂，粘接强度高，耐候性优异，对金属无腐蚀	汽车专用胶黏剂
	SES-4	单组分常温固化型硅橡胶胶黏剂，固化速度快，粘接强度高，耐候性优异，对金属无腐蚀	显像管用管基胶
	SES-5	单组分常温固化型胶黏剂，粘接强度高，耐高低温性优异，耐紫外光、耐臭氧，对金属无腐蚀	显像管用楔子胶
	SES-6	单级分常温固化型胶黏剂，自流平，耐高低温性优异，耐紫外光、耐臭氧，对金属无腐蚀	计算机芯片封装，SMD 贴片胶
	SES-7	单组分电子封装胶，自流平，导热性好，阻燃性达到 UL94-V 0 级，固化物表面亚光，耐高低温性优异	LED 显示屏封装
双组分	GF-T2（A）	高透明弹性常温固化硅橡胶灌封料，流动性好，耐候性优异，对金属无腐蚀，灌封后的产品具有可修复性	LED 背光板，LED 显示屏
	GF-T3	白色弹性常温固化硅橡胶灌封料，强度高，强性大，耐候性优异，对金属无腐蚀	传感器封装，模具制作
	GF-T4	黑色阻燃硅橡胶灌封料，耐候性优异，对金属无腐蚀，阻燃性达到 UL94－V 1 级	LED 显示屏密封保护
	GF-T5	高透明弹性硅橡胶灌封料，低黏度，耐候性优异，对金属无腐蚀，灌封后的产品具有可修复性	LED 背光板，LED 显示屏
	GF-T10	加成形硅橡胶灌封料，低黏度，可深层固化，常温可固化，也可加温快速固化，可操作期长，透明度高	大厚度电子元器件的灌封，LED 背光板
	GF-T11	加成形硅橡胶灌封料，可深层固化，常温可固化，也可加温快速固化，可操作期长，A∶B＝100∶10	大厚度电子元器件的灌封，LED 背光板



续表 4.3-7

产品类型	产品牌号	性能特点	用途
双组分	GF-T12	加成形硅橡胶灌封料，可深层固化，导热性好	功率器件，发热器件的封装
	GF-T13	加成形硅橡胶灌封料，可深层固化，常温可固化，也可加温快速固化，可操作期长，A:B = 100:10	大厚度电子元器件的灌封

表 4.3-8　室温硫化硅橡胶产品性能指标

产品类型	产品型号		外观	黏度 /Pa·s	混合比例	固化条件	体积电阻率 /Ω·cm	介电损耗 (50 Hz)	介电常数 (50 Hz)	硬度 (邵氏 D)	透光率 /%	保质期
单组分	SES-1		微黄色液体	5 ~ 50		常温	1.5×10^{14}	0.01	2.4			25℃/1 年
	SES-2		浅蓝色膏状			常温	1.0×10^{12}	0.05	3.8	55		25℃/6 个月
	SES-3		红色膏状液体	100		常温						25℃/6 个月
	SES-4		灰色膏状			常温	2.0×10^{15}			55		25℃/6 个月
	SES-5		白色膏状			常温				55		25℃/6 个月
	SES-6		白色、黑色黏稠液体		常温	5.0×10^{12}	0.02	3.5			25℃/6 个月	
	SES-7		灰色黏稠液体			常温	5.0×10^{12}	0.02	3.5			25℃/6 个月
双组分	GF-T2	A	无色、黑色	4.0	100	常温	1.0×10^{14}	0.02	3.0	40	90	25℃/6 个月
		B	无色透明	0.005	5 ~ 9							
	GF-T2 (A)	A	无色透明	1.2	100	常温	1.0×10^{14}	0.02	3.0	40	90	25℃/6 个月
		B	微黄色	0.005	5 ~ 7							
	GF-T3	A	白色液体	16	100	常温	1.0×10^{14}	0.02	3.0	40		25℃/6 个月
		B	无色透明	0.005	3 ~ 7							
	GF-T4	A	黑色液体	10	100	常温	1.0×10^{14}	0.02	3.0	40		25℃/6 个月 UL94-V 0
		B	微黄色	0.005	5 ~ 9							
	GF-T5	A	无色透明	0.8	100	常温	1.0×10^{14}	0.02	3.0	40	90	25℃/6 个月
		B	微黄色	0.005	5 ~ 7							
	GF-T10	A	无色透明	1.2	100	常温或 70℃/0.5 h	1.0×10^{14}	0.03	3.0	40	90	25℃/6 个月
		B	无色透明	1.0	100							
	GF-T11	A	无色膏状		100	常温或 130℃/5 min	1.0×10^{12}	0.03	3.0	40	90	25℃/6 个月
		B	无色透明	0.1	10							
	GF-T12	A	白色膏状		100	常温或 130℃/5 min	热导率：0.7 W/ (m·K)	0.03	3.0	50		25℃/6 个月
		B	无色透明	0.1	10							
	GF-T13	A	无色透明	3.0	100	常温或 60℃/2 h	1.0×10^{11}	0.001	3.6	40	90	25℃/6 个月
		B	无色透明	0.1	10							

表 4.3-9　高温硫化硅橡胶产品

产品类型	产品牌号	性 能 特 点	主 要 用 途
高温硫化硅橡胶	SR-A	通用型，－55 ~ ＋250℃长期使用	密封件、板材、胶辊、线缆等
	SR-TR	高抗撕型，抗撕裂强度大于 40.0 kN/m	高抗撕密封圈，保护件等
	SR-T	耐高温型，－55 ~ 300℃温度下使用	高温保护件、板材、胶辊、线缆等
	PR-LT	耐低温型，苯基硅橡胶，－75℃下保持良好弹性	低温密封零件、保护件等
	SR-TTR	挤出型，－55 ~ ＋250℃，抗撕裂强度≥20 kN/m	耐高温电线电缆等
	SR-E6	高导电硅橡胶，体积电阻率 1.0 ~ 6.0 Ω·cm	斑马条，导电按键，柔性电热膜



续表 4.3-9

产品类型	产品牌号	性能特点	主要用途
高温硫化硅橡胶	SR-E150	中导电硅橡胶，体积电阻率 6.0～150 Ω·cm	电线电缆附件、配电附件等
	SR-RE	高绝缘型，绝缘强度 23 kV/mm	电气绝缘零件
	FR-R0	耐油型，氟硅橡胶，耐燃油、润滑油及化学药品，－55～+230℃长期使用	耐油密封零件、保护件等
配套胶黏剂	SAD-1	工艺简便，粘接强度高，耐高低温性能优异	制造增强复合材料，粘接硅橡胶与化纤、棉布、玻璃布及陶瓷等
	SAD-2	工艺简便，粘接强度高，耐高低温性能优异	制造金属复合零件，粘接硅橡胶与金属，如铝、碳钢、不锈钢等
	FAD-1	工艺简便，粘接强度高，耐高低温性能优异	制造增强复合材料，粘接氟硅橡胶与化纤布、棉布、玻璃布等
	FAD-2	工艺简便，粘接强度高，耐高低温性能优异	制造金属复合零件，粘接氟硅橡胶、苯基硅橡胶与金属，如铝、碳钢、不锈钢等

表 4.3-10　高温硫化硅橡胶产品性能指标

性能	SR-A	SR-TR	SR-T(40)	SR-T(70)	SR-TTR	PR-LT	SR-E6	SR-E150	SR-RE	FR-R0
颜色	红、白、灰等	红、白、灰	红	红	红	红、灰、等	黑	黑	半透明	红、绿等
硬度（邵氏 A）	50	55	40	70	50～70	60	58	50	60	60
拉伸强度/MPa	7.8	10.0	7.6	7.8	8.7	8.1	4.8	5.8	8.0	7.6
扯断伸长率/%	300	650	320	250	480	320	220	340	410	310
抗撕裂强度/kN·m⁻¹	15	52	18	22	22	18	8.0	15	20	18
密度/g·cm⁻³	1.1～1.2	1.1～1.2	1.1～1.2	1.3～1.4	1.1～1.2	1.2～1.3	1.1～1.2	1.1～1.2	1.1～1.2	1.2～1.3
线型收缩率/%	3.5～4.0	3.5～4.0	4.5～5.5	4.5～5.5	3.5～4.0	3.5～4.5	3.5～4.0	3.5～4.0	3.5～4.0	3.5～4.5
压缩耐寒系数（－50℃）	0.50		0.40	0.50		0.50（－70℃）				
脆性温度/℃	－65	－65	－65	－65	－65				－65	－60
压缩永久变形/%，200℃×24 h（压缩 20%）	28	28	35	40		25	40			30
耐热空气老化/（℃×h）	225×72	200×24	300×72	300×72	250×72	250×72	—	—		200×72
硬度变化（邵氏 A）	+3	+1	+5	+3	+2	+2	+1			+2
拉伸强度变化率/%	－12	－2	3.2 MPa*	5.0 MPa*	－3	－6	－3			－10
扯断伸长率变化/%	－26	－3	120*	150*	－5	－15	－10			－12
耐油性能	耐 RP－3 燃油，150℃×72 h/耐参考燃油 B，24℃×24 h									
硬度最大变化										－9/13
拉伸强度最大变化/%										－14/28
扯断伸长率变化/%										－6/18
体积变化/%										+7/21
电性能										
体积电阻率/Ω·cm	$\geqslant 10^{14}$		$\geqslant 10^{14}$	$\geqslant 10^{14}$		$\geqslant 10^{15}$	1.0～6.0	6～150		$\geqslant 10^{14}$
击穿电压/kV·m⁻¹	≥18		≥16	≥16		≥18			≥22	≥16



2　氟橡胶（FPM）

2.1　性能

主要的氟橡胶种类和结构见表 4.3-11，由于聚合物结构和硫化体系不同，所以其性质也各有差异。

从主链结构看，氟橡胶分为 3 种基本类型：即氟碳橡胶、氟硅橡胶、氟化磷脂橡胶。其中以氟碳橡胶为主，而其中又以偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚（1# 胶）、偏氟乙烯和六氟丙烯共聚（2# 胶）、偏氟乙烯和六氟丙烯及四氟乙烯三元共聚（3# 胶）为主。

表 4.3-11　氟橡胶的种类与特点

种类	结构	特点	用途
氟橡胶(FKM)		耐热性	油封、衬垫、软管(汽车用)
二元类	$-(\mathrm{CF_2-CH_2})_m-(\mathrm{CF_2-CF(CF_3)})_n-$		
三元类	$-(\mathrm{CF_2-CH_2})_m-(\mathrm{CF_2-CF(CF_3)})_n-(\mathrm{CF_2-CF_2})_l-$	耐油性	
含有全氟乙烯醚	$-(\mathrm{CF_2-CH_2})_m-(\mathrm{CF_2-CF_2})_n-(\mathrm{CF_2-CF(O-Rf)})_l-$	耐药品性(无机酸)	
FFKM 全氟氟橡胶	$-(\mathrm{CF_2-CF_2})_m-(\mathrm{CF_2-CF(O-Rf)})_n-$	耐药品性极好耐热性	O 形圈、衬垫(半导体、化工装置)
TFE—丙基类氟橡胶	$-(\mathrm{CF_2-CF_2})_m-(\mathrm{CH_2-CF(CH_3)})_n-$	耐药品性(无机酸)、耐热性	油封(耐油添加剂)
氟类热塑性弹性体	$-(\mathrm{HS})_m-(\mathrm{FKM})-(\mathrm{HS})_n-$ HS:硬链段══ETFE	热塑性、低抽出性、透明性	O 形圈、胶管(医疗、食品)
FMVQ	$-(\mathrm{O-Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)})_m-$	低温性、耐油性	密封件、膜片(汽车用)
氟类液体橡胶	$-\mathrm{Si}-(\mathrm{O-CF_2-CF(CF_3)})_m-\mathrm{Si}-$	低温性、耐油性	密封件、膜片

偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚氟橡胶具有良好的物理力学性能及化学稳定性，能在 200℃下长期使用，250℃下短期使用；脆点为 -20 ~ 40℃；优良的耐介质性能，对有机溶剂、无机酸、氧化剂作用的稳定性优良，尤其耐酸性优异；有极好的耐气候、耐臭氧性能，在大气中暴露数年后，物理力学性能变化甚微，对微生物的作用亦较稳定。国内仅少数单位能够生产。主要用于制备耐热、耐油、耐酸的橡胶制品，如密封件、胶管、胶垫、胶布、胶带、薄膜、油箱和浸渍制品等，也可用作导线的外护套及设备防腐衬里。

偏氟乙烯和六氟丙烯共聚氟橡胶是用量最大的氟橡胶品种。具有良好的贮存稳定性、电绝缘性和抗辐射性；优良的耐油、耐介质性；极好的真空性能，可满足特殊场合的需要；耐热性好，通常可在 250℃下长期使用，300℃下短期使用。主要用于耐热、耐油、耐酸的密封件、胶管、胶垫等。其耐油性优于其他品种氟橡胶，可用于需耐油的场合的部件。例如：用作 O 形圈，V 形密封圈，带金属骨架的油封皮碗、阀门密封垫等。在石油工业中，其密封件被用在钻井机械、炼油设备、天然气脱硫装置上，可在同时承受高温、高压、油类和强腐蚀介质等苛刻条件中使用；在化学工业中，其密封件被用在泵、管接头、设备容器之中，以密封无机酸、有机物等化学物质。在建材方面，此种橡胶可作水泥单仓泵密封圈，比天然胶密封圈使用寿命延长 10 倍左右。

偏氟乙烯和六氟丙烯及四氟乙烯三元共聚氟橡胶具有突出的耐高温性能、耐油、特别是耐双酯油类、耐化学药品以及良好的物理力学性能、满意的介电性能、不燃性、耐候性及优异的真空性能、耐辐射性；通常可在 275℃下长期使用，在 320℃下短期使用；耐油、耐酸性优于 1# 胶；耐气候、耐臭氧、耐辐射性、透气性及电性能和耐燃性能与 2# 胶相近。广泛应用于宇航、汽车、机械、石化等领域。例如用作飞机的液压系统和润滑系统的动静密封材料；用作油田的密封材料、油田用的电缆、输油管道以及钻井设备；化工行业用作设备、管道柔性连接、泵等的衬里或作耐腐蚀的密封材料，输送有机溶剂或其他腐蚀性介质的管道等。

以下给出各种氟橡胶的分子结构及各自特性。

偏氟乙烯和六氟丙烯共聚氟橡胶（氟橡胶 26）的分子结构式：

$$-(\mathrm{CF_2-CH_2})_x-(\mathrm{CF_2-CF(CF_3)})_y-$$

生胶为白色或琥珀色胶片，无嗅、无毒、难燃（自熄性）。其分子量从几万到几十万，脆化点为 -40 ~ -50℃，可溶于低分子酮类和酯类。氟橡胶 26 具有优良的耐热性（长期使用温度 250℃，短期 300℃）、耐压缩永久变形性、力学强度和良好的耐介质性能。它耐有机溶剂、浓酸，但在耐双酯类油、磷酸酯类方面稍差。在耐强氧化剂方面不如氟橡胶 23 和氟橡胶 246。

偏氟乙烯和六氟丙烯及四氟乙烯三元共聚氟橡胶（氟橡胶 246）的分子结构式：

$$-(\mathrm{CF_2-CH_2})_x-(\mathrm{CF_2-CF(CF_3)})_y-(\mathrm{CF_2-CF_2})_z-$$

生胶为白色或琥珀色胶片，无毒、无嗅、难燃（阻燃性），可溶于低分子酮类和酯类，脆化点为 -45 ~ -55℃。氟橡胶 246 具有突出的耐高温（最高工作温度比氟橡胶 26 高约 20℃）和耐液体性（在耐双酯类油、磷酸酯等方面也比氟橡胶 26 好），优良的化学稳定性（耐氢氧化钠和硝酸的侵蚀）及良好的物理力学性能。

偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚氟橡胶（氟橡胶 23）的分子结构式：

$$-(\mathrm{CF_2-CH_2})_x-(\mathrm{CF_2-CFCl})_y-$$

生胶为白色或琥珀色胶片，无毒，无嗅、难燃（自熄性）。分子量 50 ~ 100 万，玻璃化温度约为 0℃，脆化点 -20 ~ -40℃，可溶于低分子酮、醛、酯等有机溶剂中。氟橡胶 23 具有突出的耐氧化介质（如发烟硫酸、硝酸、过氧

化氢等），良好的耐热性（长期使用温度 200℃、短期 250℃），满意的介电性能、物理力学性能，还具有耐天候、面臭氧、耐辐射、低吸水性等优良特性。

TP（2710）氟橡胶的分子结构式：

$$\mathrm{-\!\!\left(CF_2-CFH\right)_{\mathit{x}}\!\!-\!\!\left(CH_2-CH(CH_3)\right)_{\mathit{y}}\!\!-}$$

从上述分子表示式中看出，氟橡胶都含有氢原子，其含量决定了橡胶的柔软性，含量过低，就成为塑料，含量高，则使其耐热、耐油、耐化学试剂性能降低；均为无规结构，结晶度极低；都含有氟原子。氟橡胶的一系列特殊性能都是氟原子赋予的。这是因为，氟元素是已知化学元素中负电性最强的元素，氧化程度最高，其聚合物不易被氧化分解；氟原子半径为 0.064 nm，几乎是 C—C 键原子间距的一半，因此氟原子能紧密地排列在碳原子的周围，形成了对 C—C 键的屏障，保证了 C—C 键的化学惰性，不易受侵蚀；F—C 键的键能极高，并且由于氟原子的存在使 C—C 键能增加，从而提高了氟有机物的化学稳定性。由于这些分子结构特点，使氟橡胶分子处于非常稳定的状态，不受热和活泼化学物的侵袭，赋予氟橡胶很高的热稳定性、化学稳定性和抗氧化性。

氟橡胶具有较好的力学性能，有较好的拉伸强度和硬度，但常温下弹性较差。氟橡胶在耐热耐温、耐老化方面，可以和硅橡胶相媲美，优于其他橡胶。例如氟橡胶 26 可在 250℃下长期工作，而其对日光、臭氧和气候老化十分稳定、是其他非氟橡胶不能比拟的。氟橡胶抗压缩变形性能可通过改进得到增强，其优良的耐磨性可用于静动密封件的生产。氟橡胶摩擦因数在 0.80 左右，耐磨性能好。氟橡胶有很高的化学稳定性，是所有弹性体中最耐介质的一种，使其能在许多苛刻化学环境下工作。同时，氟橡胶还具有良好的耐真空性能和自熄耐火性能。二元类氟橡胶的氟含量愈高，耐药品性、耐油性、耐燃油渗透性就愈好，但低温特性会变差。为改善氟橡胶的低温特性，也有共聚了全氟乙烯醚的品级。由于 VDF 单元遇碱性化合物容易引起脱氟酸反应，所以氟橡胶的耐碱性是有一定限度的。在接触有机胺化合物或强碱性水溶液的领域，最适用的是 TFE-丙烯（Pr）共聚橡胶或 TFE-全氟乙烯醚共聚橡胶（FFKM）。在含有 VDF 的品级中，其分子中不含 HFP 而含有乙烯醚的氟橡胶的耐碱性是比较好的，其次是 VDF 含量少、氟含量高的三元类 FKM。

图 4.3-1 为氟橡胶与各种橡胶耐热性的比较。从图 4.3-1 看出，氟橡胶可以长期在 250℃下使用，而其他橡胶则随着温度的升高，强度急剧下降，同时在超过 100℃使用时，强度均较低。

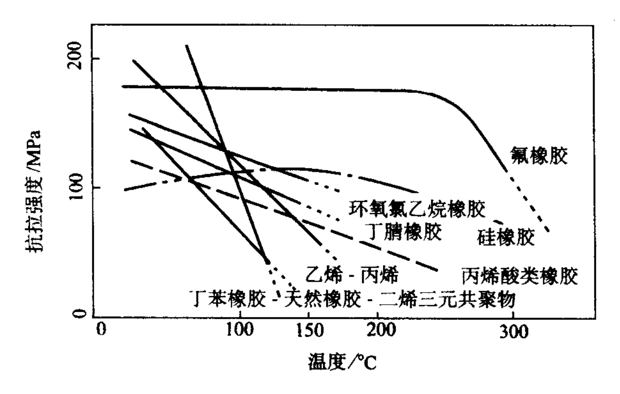


图 4.3-1　氟橡胶和各种橡胶的耐热性（各温度下时效 24 h 后）

表 4.3-12 为氟橡胶与各种橡胶一些性能的比较。从表 4.3-12 看出，氟橡胶在耐热、耐油、耐酸、阻燃、耐气候（大气老化）、透气性等性能方面都是最优的材料。

表 4.3-12　为氟橡胶与各种橡胶一些性能的比较

性能	氟橡胶	丁腈橡胶	乙丙橡胶	硅橡胶	丁基橡胶	丙烯酸类橡胶
最高耐热温度/℃	300	130	150	280	150	150
耐油性	酸：优 碱：优 （2701 胶）	中～良	良	良	良	中～良
耐蒸汽	优（701，23） 良（其他）	良	良	良	良	中
阻燃性	优	差～中	差	差～中	差～中	差～中
耐气候性（耐臭氧）	优	良	良	中	优	良
耐透气性	优	良	良	中	优	良
耐低温	中 优（氟硅胶）	中	良	优	良	中
耐磨性	良	优	良	差～中	良	良

目前 26、246 胶耐高温水蒸气性能并不理想，而这并不是氟橡胶 26、246 自身不耐高温水蒸气，而是其胺类、酚类硫化剂生成的硫化键在高温水蒸气中水解断键引起的。

胺类硫化胶水解：

$$\mathrm{-C(=N-R-N=)C-} + 2H_2O \longrightarrow \mathrm{-C(=O)-} \;\; \mathrm{-C(=O)-} + R(NH_2)_2$$

酚类硫化胶水解：

$$\mathrm{-C(-O-Ar-O-)=CH-}\;\;\mathrm{-CF-} + 2H_2O \longrightarrow \mathrm{-C(=O)-CH_2-}\;\;\mathrm{-C(=O)-} + HO-Ar-OH + HF$$

当硫化键为 C—C 键（上述为 C—N 键和 C—O 键）时，对高温水蒸气是稳定的。因此，选用有机过氧化物硫化剂进行硫化，生成的是 C—C 硫化键，能解决 26、246 胶不耐高温水蒸气的问题，这要在氟橡胶聚合时，加入生成硫化点的单体进行共聚如三氟溴乙烯，硫化时，溴原子易被取代而接上助硫化剂生成硫化键。

总之氟橡胶有很多优良性能，无论高黏度、中黏度、低黏度或宽分子量分布的氟橡胶，均有很高的耐热性（分解温度大于 400℃）、耐大气老化（耐紫外线、耐臭氧、耐辐射）、耐高温油（各种燃油、液压油、润滑油、合成油）、耐酸碱（耐碱以四丙氟橡胶最为显著）及耐非极性溶剂和氧化剂，不自燃、不助燃、遇火有自熄性。



2.2 用途

如前文所述，氟橡胶具有优异的性能，具有广泛的应用，其制品类型包括密封材料、胶布、胶带、胶管、薄膜和浸渍制品、绝缘材料、制造石棉纸板等。

用氟橡胶可制成多种用途的垫圈、阀门密封垫圈 O 形密封圈和 V 形封严圈（皮碗、油封）、波纹连接管等，这些制品工作温度都在 200℃以上，并接触各类油介质，这是其他橡胶制品无法胜任的。

氟橡胶用以制造各种规格胶管及复合胶管，用作输油管、耐高温高压液压胶管、空气导管、热液导管。制造胶膜作耐腐蚀介质的泵、阀中的隔膜。

氟橡胶胶浆涂于玻璃纤维布、聚酯纤维布或其他纺织品上，用作耐热、耐化学介质和不燃性胶布，制成燃料容器、耐高温垫片、防护衣及防护手套。

氟橡胶绝缘制品主要用作耐高温、耐油、耐压的电缆、电线护套。

长春石棉制品厂用氟橡胶取代其他胶及制造石棉纸板，用于石油化工物料管的法兰垫片，耐高温高压，代替进口产品，广泛用于化工、轻工、机器制造等部门。

氟橡胶在燃油系统中，可用于铠装燃油管；油箱用燃油管；连接密封管；泵密封；膜片；加油盖和滤油器密封；注油器 O 形圈；汽化器针嘴；加速泵密封皮碗等。

氟橡胶在汽车动力系统中可用于曲轴密封；阀杆密封；水泵密封；传动密封；垫片（供油泵，摇杆盖）；用于气缸内衬的 O 形圈；散热控制系统的零件；后轴齿轮密封。

氟橡胶在各行业中的具体应用以及使用特性如表 4.3-13 所示。

表 4.3-13　氟橡胶在各行业中的具体应用以及使用特性

使用类别	应用实例	使用特性
航空、宇航	O 形圈、旋转轴密封件、液压连接环软管、电气接线柱、防火壁热、电缆涂饰	耐热性、耐油性、耐燃性、耐放射性
化学工业、石油工业	O 形圈、V 形圈、U 形圈、安全手套、防护服、化学软管、泵用隔膜、化学装置衬里、伸缩接头	耐化学品性、耐溶剂性、耐热性、耐油性
其它工业、动力设备	伸缩接头	耐热性、耐燃性
纤维工业	胶辊类	耐化学药品
分析仪器	密封件类、胶管类	耐溶剂性、非污染性
理化学仪器	密封件类、胶管类	耐油性、耐燃料油性
喷漆、印刷机器	密封件类、胶管类	耐溶剂性
半导体制造工程	密封件类、活门、胶管类	耐溶剂、非污染性
食品工业	密封件类、隔膜、胶管类	耐化学药品、非污染性

各种氟橡胶品种的用途也各不相同，如氟橡胶 23 适宜于制作各种耐热、耐介质、耐强氧化剂的胶管、隔膜、密封件、电线外皮、防腐衬里、胶布制品等。氟橡胶 23 目前有三个牌号，其中 F2311D 分子量低、加工性好。F2311Q 的加工性更好。这两种胶适宜于压制管、刮浆及制作形状较为复杂的制品。F2311G 分子量高，力学强度也高，适宜于压制板材、垫圈等形状简单的制品，如输送浓硫酸或发烟硫酸、硝酸的泵上的垫片等。

氟橡胶 26 主要应用在耐高温、耐油、耐介质等密封方面，如各种机械的液压系统、润滑系统、轴承及传动装置的管接头等密封件。其次是用来制造各种胶管如飞机输油管、热空气导管、高温高压的液体胶管等。由于胶的黏度不同，性能也略有不同。高黏度胶高温强度高、耐压缩永久变形性好，适合作模制品。中黏度胶加工性好，适合作挤出或模压复杂制品。宽分子量分布的胶如 26D、K-60 还具有优良的耐压缩永久变形性。低黏度胶加工性好，可作高浓度溶液涂料，也可与高黏度胶并用以改善加工性。

氟橡胶 246 主要用来制造耐高温、耐油、耐腐蚀的橡胶制品，如各种密封件、胶管、胶布等。其密封件可应用于发动机的静态或动态密封，石油深井设备的耐高温密封等。其胶管可输送各种燃油、润滑油或腐蚀性介质。由于胶的黏度不同，它们的性能也略有差别，这与氟橡 26 基本相同。

除了上述应用外，近年来还开发出一些氟橡胶的新产品，分别具有各种优异的性能，适用于不同的场合，如表 4.3-14 所示。

表 4.3-14　一些氟橡胶新产品及其特点和应用

产品名称	优点和用途
全氟醚橡胶	主要由美国杜邦公司和日本大金公司生产，其商品牌号分别为 Kalrez 和パイフロ。该橡胶具有聚四氟乙烯的耐热、耐化学稳定性，能耐氟溶剂以外的一切溶剂。接触过热蒸汽的时间可长达一年；在碱液中能使用 3 000 h。主要用于 260～290℃连续工况时的密封制品。它是目前耐热性最好的氟橡胶
四氟乙烯/丙烯橡胶	美国 Exxon 公司生产的 Aflas 橡胶。耐热性、耐候性、耐化学腐蚀性良好，尤其能耐高温高浓度化学腐蚀，能提高工作温度极限并延长寿命，可用于轴封、密封圈、O 形圈、隔膜、耐蚀衬里。日本旭硝子开发的 Aflas 100H 和 JSR 系列氟橡胶、日本合成橡胶公司的 100S、150P、150E、150L 等可用于轴封、密封圈、O 形圈、隔膜、耐蚀衬里。这些材料耐热性、耐候性、耐化学腐蚀性良好，尤其能耐高温高浓度化学腐蚀
不需硫化的氟橡胶	由日本大金公司研制成功，具有氟橡胶的弹性体和氟树脂优良的耐介质性能。在加热情况下，材料可像热塑性塑料那样熔融，进行挤出、注射、模压加工，特点是使用加工方便



产品名称	优点和用途
高含氟量橡胶	日本大金公司开发的 Dail-el G1001 和 G-555 两种氟橡胶属此类。G-1001 适用于加工钢铁工业用的耐溶剂洗涤辊、化工的挠性管接头、热交换器的密封材料、O 形圈、燃料电池密封件等。G-555 适用于汽车燃料管、排气管，也可挤出成胶绳、胶条或胶片，硫化后再进行裁断、粘接成大型 O 形圈及衬垫
高纯氟橡胶	这种由日本バルカー工业公司开发的主要用于液晶半导体制造工艺过程中污染最小的四种高纯度氟橡胶密封垫制品。普通级产品耐磨耗性优异；特殊低摩擦级产品具有低摩擦性，对金属不黏性；Spoq Armor 产品具有对石英不黏性；Armor Cryhlal 产品具有卓越的纯度和耐等离子粒子性能。主要用于液晶半导体制造工艺过程中污染最小的四种高纯度氟橡胶密封垫制品
液体氟弹性体	由日本信越公司开发，品牌主要有两类，即 SIFEL 3510 和 SIFEL 3701，是一种主链含有全氟醚结构，可在 150℃下加工，具有优良耐油、耐溶剂、耐低温性能（-40℃下仍有弹性）的氟橡胶
偏氟乙烯系橡胶	美国 3M 公司的"Kel-F"杜邦的"Viton"、日本的昭和电工、住友、旭化成等公司都有一些品牌属于此系列品种，其耐热性能优异，耐候性、耐臭氧性、耐油性、耐药性均很好，但价格很高、耐寒性不足。主要用于苛刻条件下使用的 O 形环、密封材料、垫片等工业用零件
磷腈氟橡胶	由 Firetone 公司开发的 PNF 橡胶，含氟量低（30%～40%），但对许多化学介质有足够耐受能力，可以在 170℃下长期工作。它具有优异的低温柔性（-54～230℃），性能类似硅橡胶和其他氟橡胶，但它能弥补硅橡胶力学强度低和氟橡胶耐低温性能差的特点，其拉伸强度为 7～14 MPa，也耐磨

2.3 改性

虽然氟橡胶具有优异的性能，但在加工过程中，氟橡胶的模压流动性差，常在硫化时产生流痕甚至开裂。为了提高氟橡胶的流动性，可采用将高分子量（20 万）和低分子量（10 万）氟橡胶并用或生产宽分子量分布的氟橡胶，目前以后一种方法为主。为降低氟橡胶的压缩永久变形性能，主要通过添加交联剂、促进剂和耐热助剂方法来使氟橡胶获得低的压缩永久变形性，从而解决并提高氟橡胶的物理力学性能。另外，国外的氟橡胶生产企业根据使用场合的不同，已研制出许多种不同用途的氟橡胶。如美国杜邦公司已开发出能分别适用于垫片、O 形圈及油封的 Viton A-HV，Viton E-60，适用于旋切垫片等复杂零件的 Viton E-430，适用于液压系统密封的 Viton 970，适用低温柔性用途的 Viton GLT 等许多新型氟橡胶。

由于氟橡胶价格昂贵，国外氟橡胶企业曾在生产工艺及性能改进上进行了深入研究，并取得了许多研究成果。如美国杜邦公司就开发出过氧化物硫化的 GF 205NP 新品，它不需要二段硫化，降低了生产成本。另外也可用价格相对低廉的非氟橡胶与氟橡胶并用，在使用性能几乎不降低的情况下降低生产和使用成本，从而获得最佳的经济效益，主要方法有两类：一类是用低价氟橡胶替代高价氟橡胶，并用非氟橡胶与低价氟橡胶并用改性，以获得与高价氟橡胶相似的性能。如四丙氟橡胶较高性能的特种氟橡胶价格低，但它的耐寒性能差，而加入 20%～30%的二元乙丙橡胶能明显改善其耐寒性能，其脆性温度和压缩耐寒系数分别由原来的 -33℃和 0.1 变为 -50℃和 0.4，并且橡胶强度也比全四丙氟橡胶有较大提高。另一类是将价格贵的氟橡胶与价格相对便宜的非氟橡胶并用，在不改变使用性能要求的情况下降低使用成本。如价格贵的氟橡胶与非氟橡胶 ACM 并用，就可以在保证性能几乎不下降情况下显著降低成本。ACM 与氟橡胶并用（70/30 比例），其综合成本约能下降 35.4%。

氟橡胶的并用类型很多，以下简要介绍氟橡胶与丁腈橡胶、丙烯酸橡胶、EPDM 的并用。

2.3.1 氟橡胶与丁腈橡胶的并用

近年来，人们迫切希望提高燃油管橡胶制品的耐热性、耐酸性汽油及耐加醇汽油的性能。各种橡胶的耐油性中，丁腈橡胶（NBR）耐酸性汽油和加醇汽油性能从良好到好的范围，氟橡胶（FKM）为最好，但价格为 NBR 的 20 倍。为了提高 NBR 的耐热性、耐酸性汽油及耐加醇汽油的性能，将 FKM 与 NBR 共混便可获得物美价廉的共混物。

在 NBR/FKM 中，NBR 可使用各种丙烯腈含量和门尼黏度的品种。FKM 可以使用耐加醇汽油性能较好的 JSR T453，JSR N220S，JSR T403，JSR T404 等。

NBR：超高丙烯腈含量，且门尼黏度高的 NBR 与 FKM 的相容性较好。

FKM 的选择：FKM 在并用胶中应呈连续相，且能实现共混物界面的相间交联。

NBR/FKM 的结构除与 FKM 的品种有关外，只有在一定的共混比范围内，FKM 才有可能形成连续相。

增溶剂的作用。一般，人们为了使昂贵的 FKM 用量尽可能少而且形成连续相，通常采用在共混体系中添加增溶剂的方法来解决。研究表明，在 NBR/FKM 中，添加乙烯基丙烯酸酯弹性体（Vamac）效果较好。

2.3.2 氟橡胶与丙烯酸酯橡胶的并用

氟橡胶是偏二氟乙烯与其他含氟单体的共聚物。氟橡胶中 C—F 键能高，根据碳原子的氟化程度不同、—C—F—键的键能可高达 435～485 kJ/mol；—C—F—键的键短，CH_2 ═ CH_2 中碳碳键长为 1.337×10^{-4} μm，CF_2 ═ CF_2 中的碳碳键长则为 1.313×10^{-4} μm，有的氟橡胶的含氟量可高达 53%～65%。这种键能高、键短、含氟量高的特点，对氟橡胶的稳定性起了重要作用。氟橡胶耐高温、耐油、耐化学介质腐蚀性能优异，但氟橡胶耐寒性差，高温下抗撕裂强度低，价格昂贵，比丙烯酸酯胶的价格高 7 倍之多，严重影响了氟橡胶的广泛使用。有研究表明，以氟橡胶为基础，添加少量丙烯酸酯橡胶共混，硫化胶性能降低有限，但价格明显下降。因而氟橡胶与丙烯酸酯橡胶共混具有重要的技术经济意义。

氟橡胶和丙烯酸酯橡胶在极性上相差不大。硫化体系可选用同一种交联剂进行硫化，硫化速度也较接近。氟橡胶最广泛使用的硫化剂是胺类和金属氧化物，其中金属氧化物主要起活化作用，并通过中和反应来消除生成的卤代酸。硫化反应的机理有二步，第一步是二胺分子与聚合物分子发生烷基化反应。也可能是在碱性环境下，发生一系列脱氟化氢反应，形成能加成氨基基团的单键或双键。第二步称为后硫化，随着脱氟氢反应生成共轭双链，形成分子间的芳香环化物。

丙烯酸酯橡胶也可用胺类和酸接受体来硫化。采用胺类硫化剂，在碱性介质中，两个大分子之间经过缩聚作用，脱

去一个醇分子而形成一个共价交联键。

氟橡胶（偏二氟乙烯与 1-氢-5-氟丙烯的共聚物，FPM）与丙烯酸酯橡胶（丙烯酸酯与 α-氯乙基乙烯基醚共聚物，ACM）共混配方如表 4.3-15 所示。

表 4.3-15　FPM/ACM 配方　　份

原材料	1	2	3	4	5	6
FPM	100	90	80	70	60	50
ACM	0	10	20	30	40	50
二苯胺和丙酮的反应物	0	0.16	0.32	0.48	0.64	0.8
MgO	15	13.5	12.0	10.5	9.0	7.5
MT 炭黑	20	20	20	20	20	20
氨基甲酸六亚甲基二胺	1.8	1.6	1.4	1.3	1.0	0.9
二碱式亚磷酸铅	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5

胶料混炼后，进行二段硫化：平板硫化为 155℃ × 30 min；烘箱 200℃ × 24 h。所得的 FPM/ACM 的 100%定伸应力，随 ACM 用量增加，一直上升。当 ACM 用量达到 20%时达最大值，而后下降；相反，扯断伸长率随 ACM 用量增加而下降，当 ACM 用量为 20%时达到最小值，然后再缓慢上升；硬度在 ACM 用量为 20%以前变化不大，拉伸强度也处于最佳状态。

FPM/ACM 的低温脆性比 100%FPM 胶料高 3～4℃，这一特性一直保持到 ACM 用量接近 30 份。此后 ACM 用量越多，脆点升高越大。FPM/ACM 的压缩永久变形以 20%ACM 最低，比 100% FPM 还小。即使在 2000℃ 其压缩永久变形也比 100%FPM 好。

可以看出，在 FPM 中添加 20%左右 ACM 时，其硫化胶的定伸应力和压缩永久变形都有所改善，其他性能也保持良好。

FPM/NBR 的耐热性能，可用 230℃ × 120 h 热空气老化后的性能变化来评价。FPM/ACM 在 230℃下老化后的力学性能较纯氟橡胶略有下降。随 ACM 用量增加，拉伸强度、扯断伸长率下降，而定伸应力上升，硬度变化小。这主要是在高温下主链或交联键的 C—C 键裂解。从力学性能来看，共混物的耐热范围在 200℃以下。

氟橡胶具有抗耐碳氢化物、溶剂等化学介质腐蚀性的优异性能。表 4.3-16 列出了氟橡胶以及 FPM/ACM 硫化胶在腐蚀性介质中的性能。从表中可看出，共混胶耐 H_2SO_4、乙醇和 ASTM 3 号油性能与纯氟橡胶相比相差不大，可以用来制作静密封圈。耐氯化溶剂和苯的性能不大理想，但纯氟橡胶抗耐这二种溶剂性能也不好。若再增加 ACM 用量，超过 30 份时，耐介质性能会迅速下降，不再有技术意义。

表 4.3-16　FPM/ACM 硫化胶在腐蚀介质中力学性能的变化

性能	溶胀体积变化/%		硬度变化/%		拉伸强度变化/%		扯断伸长率变化/%	
橡胶比例	FPM 100	FPM/ACM 80/20	FPM 100	FPM/ACM 80/20	FPM 100	FPM/ACM 80/20	FPM 100	FPM/ACM 80/20
H_2SO_4，98%，16 h，170℃	+8	+12	-4	-6	-20	-25	-6	-15
$CHCl_3$，168 h，25℃	+20	+40	-10	-15	-46	-62	+25	+25
C_2H_5OH，168 h，70℃	+14	+17	-9	-8	-40	-40	+30	+30
ASTM 3#油，168 h，150℃	+5	+7	-1	0	-20	-20	+10	+10
C_6H_6	+15	+16	-12	-13	-30	-35	+5	+5

2.3.3　四丙氟橡胶与三元乙丙橡胶的共混

四丙氟橡胶是四氟乙烯-丙烯的共聚物（F-TP），因其交替聚合的交替率相当高，共聚物经专门处理后也可以用过氧化物使其交联。然而，由于 F-TP 的分子链规整性高，刚性强而柔性弱，玻璃化温度为 0℃，低温性能差，价格昂贵，限制了其广泛应用。如将其与 EPDM 共混，就可以改善其低温性能，降低成本。

共混用胶料的组成如下。F-TP：生胶 100；DCP 2；TAIC 5；硬脂酸 1；喷雾炭黑 25；EPDM：生胶 100；DCP 3；TAIC 5；硬脂酸 1；滑石粉 30；高耐磨炭黑 50。

分别将 F-TP、EPDM 按各自配合比例，在炼胶机上混炼成胶料，然后再将这两种胶料按不同比例混合成共混胶料。共混胶料的硫化条件为 160℃ × 30 min，100%F-TP 的二段硫化条件为 160℃ × 1 h，200℃ × 1 h，230℃ × 2 h。

共混胶的脆性温度因 F-TP 和 EPDM 的组成比例不同而异，F-TP/EPDM 的所有共混比范围内，共混胶的脆点都在 -26℃（F-TP 的脆性温度）和 -70℃（EPDM 的脆性温度）之间，随组成变化，共混胶呈曲线形变化。任何组成上，共混胶的脆性温度都低于 F-TP。因此，EPDM 对 F-TP 低温性能的改善相当明显。

0℃以下，F-TP 的压缩永久变形随温度降低而迅速增大；EPDM 的压缩永久变形增大不明显，50/50 F-TP/EPDM 的压缩永久变形增大趋势介于二者之间。随着温度的提高，共混胶的压缩永久变形更接近 EPDM 的压缩永久变形值。由此可见，EPDM 可以明显改善 F-TP 的压缩永久变形。

EPDM 对 F-TP 压缩永久变形的改善与组成关系很大。当 F-TP 的用量高于 50%时，EPDM 对压缩永久变形的改善十分显著；当 F-TP 的用量低于 50%时，这种影响就变得不大明显了。此外，F-TP 在 60%～30%的这个区间，共混胶的压缩永久变形有一个较低的平坦区域，这对实际应用是极为有利的。

共混物的拉伸强度随 EPDM 用量增加而提高；硬度随 EPDM 用量增加稍有降低。

此外，还有一些方法可以降低氟橡胶的使用成本。如全氟醚橡胶“Kalrez”可在 265℃的水蒸气中能使用 1 年，但价格十分昂贵（约 3 000 元/kg），而价廉的四丙氟橡胶（约为氟醚橡胶的 40%左右）通过适当改性能很好适应此用途，这样就能大大降低使用成本。

2.4　助剂与制品配方

2.4.1　硫化体系

对氟橡胶的硫化来讲，有胺硫化、多元醇（双酚）硫化和过氧化物硫化 3 种类型。

胺硫化体系与多元醇硫化体系是以胺或镍盐（铵盐等）为催化剂，通过二胺或双酚化合物与脱氟酸（氟化氢）反应形成的双键加成进行硫化的。但无论是哪一种硫化体系都要

中和产生的氟酸，因此配合吸酸剂（金属氧化物）是十分必要的。就胺硫化体系而言，为了赋予硫化剂在混炼时的焦烧稳定性，在配合中可以胺盐的方式使用。实际上，从加工时的稳定性与硫化胶物性的均衡性来讲，己二胺氨基甲酸盐、己二胺和肉桂醛的盐、环己二胺氨基甲酸盐中的任何一种胺盐都可以使用。

对胺硫化来讲，由于二胺硫化剂还具有脱氟酸催化剂的作用，所以不需使用特殊的催化剂，但在多元醇硫化体系中，因硫化剂本身不具有催化剂的作用，所以作为与镤盐的共催化剂配合一定数量的氢氧化钙是十分必要的。作为硫化剂，可使用对苯二酚或双酚 A 等双酚化合物，但从耐热性方面考虑，双酚 AF 是作为专用的硫化剂使用的。通常，在氟橡胶制造厂其镤盐及双酚 AF 是以与氟橡胶的预混合物的状态或作为母体混合物提供的。

对过氧化物硫化体系的氟橡胶来讲，目前主要的品级是在分子中作为交联点预先导入碘或溴的氟橡胶，但各公司的品级其构成是不同的。关于硫化机理，作为硫化剂用的多官能不饱和化合物（TAIC：三烯丙基异氰酸酯）与氟橡胶的交联点是通过有机过氧化物产生的自由基进行反应、硫化的。在反应机理上，因不需要吸酸剂，所以是耐水性、耐酸性优良的硫化体系。而且，由于不会因吸酸剂而促进脱氟酸反应，所以耐碱性也优于多元醇硫化体系。所以，在汽油和发动机油中添加有少量的胺化物，这对多元醇硫化体系的氟橡胶来讲有时会出现龟裂等问题，但使用过氧化物硫化体系的 FKM 就可使这一问题得到解决。

近年来，在半导体制造装置用密封材料的用途中，洗提金属元素的问题正在不断增加，而过氧化物硫化的氟橡胶将成为解决这一问题的方法之一。由于即使配合吸酸剂也不会影响硫化特性，所以为赋予粘合性和耐热性，还可配合一定量的氧化锌、氢氧化钙等配合剂。表 4.3-17 所示为各硫化体系的基本配合与特点。

表 4.3-17　各种氟橡胶硫化体系的比较

	胺硫化	双酚硫化	过氧化物硫化
硫化剂	二胺	双酚 AF	TAIC
促进剂	不需要	四价镤盐	有机过氧化物
必须的配合剂	金属氧化物（MgO）	金属氧化物（MgO） 以及 $Ca(OH)_2$	不需要（当交联点为 Br 时添加金属氧化物有时会加快硫化速度）
氟含量与硫化特性	提高氟含量会降低硫化性能		与氟含量无关
硫化胶特点	硫化速度快 力学强度高 黏合性优良 压缩永久变形大	压缩永久变形小 焦烧稳定性好 脱模性好 模具污染小 耐热性良好	耐药品、耐蒸汽性优 金属洗提成分少（不配合吸酸剂时） 力学强度高 抗屈挠性好
主要用途	油封、膜片、涂料、厚制品	O 形圈、衬垫、软管、胶板、油封	膜片、油封、耐酸和耐蒸汽用密封剂
基本配合	生胶 100 MT 炭黑 20 MgO（低活性） 15 硫化剂 V－3① 3	生胶 100 MT 炭黑 20 MgO（高活性） 3 Ca（OH）$_2$ 6	生胶 100 MT 炭黑 20 TAIC 4 过氧化物② 1.5

① N，N’-二亚肉桂醛-1，6-己二胺。
② 2，5-二甲基-2，5-二叔丁基过氧化己烷。

多元醇硫化体系在氟橡胶 FKM 的三个硫化体系中是赋予硫化胶密封性最好的硫化体系，但模压硫化后还需通过烘箱硫化（二段硫化）才能完成硫化反应。FKM 制造厂推荐的烘箱硫化条件是高温、长时间的硫化条件（230℃×24 h），尽管在加工制造厂缩短了其硫化时间，但烘箱硫化仍是加工成本的一大负担。如前文所述，由于交联反应是以 VDF 的脱氟酸反应生成的双键为反应点的，所以氟含量愈高反应性就愈差。表 4.3-18 所示为烘箱硫化对氟含量 71% 的多元醇硫化 FKM 和过氧化物硫化 FKM 的影响。对过氧化物硫化体系的 FKM 来讲，由于硫化反应是依赖于分子中导入的硫化点（硫化单体）的反应，所以不依赖于橡胶的组成（氟含量）。表 4.3-19 所示为各种氟含量的过氧化物硫化 PKM 的各种物性，表中的 FKM 是采用碘移动聚合法在分子两末端作为交联点导入了碘的品级。其中，配方编号为 4 的 FKM 是采用共聚了含氟交联单体的聚合物，并在分子末端及分子中含有交联点的品级。过氧化物硫化体系 FKM 的压缩永久变形和耐热性可以通过导入交联点的数量进行调整。

表 4.3-18　烘箱硫化对多元醇硫化氟橡胶和过氧化物硫化氟橡胶的影响

硫化体系	过氧化物	多元醇
氟质量分数/%	71	71
过氧化物硫化 FKM	100	0
多元醇硫化 FKM	0	100
MT 炭黑	20	20
过氧化物 25B	1.5	0
TAIC	4	0
氧化镁	0	3
氢氧化钙	0	6



续表 4.3-18

硫化体系	过氧化物	多元醇
模压硫化/℃ × min	160 × 10	170 × 10
烘箱硫化	无	无
100%定伸应力/MPa	3.0	5.1
拉伸强度/MPa	18.7	13.0
扯断伸长率/%	340	310
硬度（邵氏 A）	67	77
压缩永久变形/%		
175℃ × 500 h	49	78
200℃ × 70 h	30	74
模压硫化/℃ × min	160 × 10	170 × 10
烘箱硫化	180 × 4	230 × 24
100%定伸应力/MPa	3.6	7.9
拉伸强度/MPa	25.2	19.2
扯断伸长率/%	330	220
硬度（邵氏 A）	71	78
压缩永久变形/%		
175℃ × 500 h	47	38
200℃ × 70 h	27	26

烘箱硫化的主要目的是从橡胶中消除过氧化物的分解气体，因而必须选择分解结构数量少或即使残留分解物也不会影响硫化胶物性的过氧化物，如果交联点的反应性高（碘含量高）的话，不需烘箱硫化是完全可能的。

表 4.3-19　不同氟含量的过氧化物硫化氟橡胶的性能

氟质量分数/%	66	69	71	71	73
交联点	末端	末端	末端	末端 + 支链	末端
MT 炭黑	20	20	20	20	15
TAIC	4	4	4	4	3
过氧化物 25B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
JSR 流变仪Ⅰ型（160℃）T_{90}/min	25	2.0	2.6	3.0	2.0
100%定伸应力/MPa	2.0	2.3	2.6	3.0	2.0
拉伸强度/MPa	22.0	22.8	23.0	22.4	20.2
扯断伸长率/%	450	320	330	170	250
硬度（邵氏 A）	65	65	70	73	87
压缩永久变形（200℃ × 72 h）/%	38	32	16	16	36

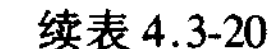
表 4.3-20 所示为过氧化物的种类及其影响。表中的质量损失为模压硫化后再进行 180℃ × 4 h 烘箱硫化，并通过其试样在烘箱硫化前后的质量变化计算出的值。此外，烘箱硫化对压缩永久变形（CS）的影响程度是采用下式计算的。即：

影响程度（%）=（仅模压硫化后的 CS－烘箱硫化后的 CS）/仅模压硫化后的 CS 100

可见，在烘箱硫化前后的质量损失愈少，模压硫化后的 CS 就愈小，同时烘箱硫化对 CS 的影响程度也愈低。

表 4.3-20　过氧化物的种类及其影响

种　类	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
三元过氧化物硫化 FKM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MT 炭黑	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
TAIC（稀释品）	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
过氧化物 A	0.5	1.0	1.5										
过氧化物 B				0.1	0.5	1.0	1.5						
过氧化物 C								0.5	1.0				
过氧化物 D										0.5	1.0		
过氧化物 E												0.5	1.0
JSR 流变仪													
测定温度	160	160	160	170	160	160	160	160	160	160	160	170	170
最低黏度/dN	0.29	0.30	0.29	0.22	0.32	0.34	0.36	0.28	0.32	0.29	0.28	0.23	0.26
最高黏度/dN	4.82	5.10	4.93	3.29	4.88	5.52	4.79	4.88	5.39	4.80	5.02	4.50	4.70
焦烧时间/min	1.0	0.7	0.7	1.2	0.7	0.5	0.5	0.8	0.5	1.1	0.7	1.0	0.7
硫化时间/min	3.2	1.9	1.8	3.8	2.3	1.4	1.4	2.8	1.5	4.0	1.9	4.5	2.1
模压硫化	160℃或 170℃ × 10 min												
未经二段硫化													
100%定伸应力/MPa	11.0	11.7	11.2	6.4	11.7	9.8	11.3	11.9	13.3	11.1	12.5	10.3	12.8
拉伸强度/MPa	20.1	21.2	18.2	18.6	20.7	18.4	19.2	21.0	21.8	19.2	22.1	21.3	22.3
扯断伸长率/%	175	170	170	235	180	195	170	175	165	190	175	200	165
硬度（邵氏 A）	74	75	73	75	75	74	72	75	74	74	74	75	75
压缩永久变形(200℃ × 70 h)/%	30	25	25	41	22	21	24	23	23	27	24	28	23


续表 4.3-20

种　类	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
烘箱硫化	180℃×4 h												
100%定伸应力/MPa	14.9	14.4	15.1	7.9	14.5	13.2	14.8	15.4	16.0	14.4	16.3	12.9	15.0
拉伸强度/MPa	26.7	24.7	27.8	22.5	24.8	25.9	24.3	25.6	26.9	24.6	27.0	24.4	27.1
扯断伸长率/%	175	165	160	230	165	180	160	160	160	160	165	170	165
硬度（邵氏 A）	77	77	77	75	77	76	77	77	78	77	77	76	77
压缩永久变形(200℃×70 h)/%	20	17	17	35	19	17	17	19	18	18	19	21	18

注：FKM：ダイエルG912（大金工业公司），TAIC：M60（日本化成公司）；过氧化物 A：2，5-二甲基 2，5-二叔丁基过氧化己烷；过氧化物 B：过氧化二异丙苯；过氧化物 C：二叔丁基过氧化二异丙苯；过氧化物 D：叔丁基过氧化物；过氧化物 E：二叔丁基过氧化物（日本油脂公司）。

通常对过氧化物硫化体系的 FKM 来讲，当 2，5-二甲基-2，5-二叔丁基过氧化己烷用量为 1.5 份、异丙苯过氧化物用量 0.5 份时，即使不进行烘箱硫化其压缩永久变形也都分别显示出了良好的值。

近年来，出于汽车燃料渗透法规对密封性能的严格要求，为防其渗漏，在燃料系统用密封件或膜片中低温特性优良的含乙烯醚 FKM 的应用正在不断增加。由于这种新型的聚合物当采用多元醇硫化时，其硫化剂与乙烯醚部分会发生反应、分解，所以过氧化物将是主要的硫化体系，这也能够适应上述的非二段硫化体系的配合。

2.4.2　吸酸剂

如前文所述，对胺硫化及多元醇硫化来讲，吸酸剂是必需的配合剂。如果吸酸剂与氟酸反应并生成氟化物的话，材料的选择并不重要，但从压缩永久变形特性来讲，最好采用高活性的氧化镁。此外，对于厚制品，在胶料中可用氢氧化钙，在要求耐水性、耐酸性的场合则需配合氧化铅。表 4.3-21 所示为配合各种吸酸剂时的诸多物性，其氧化镁的变量试验结果如表 4.3-22 所示。由表 4.3-21 可以看出，未配合吸酸剂时的耐酸性比配合吸酸剂的要好，这一现象是吸酸剂的性质决定的。特别是近年来，出于环保方面的考虑有禁用铅化物的趋势，这对要求耐水、耐酸性的橡胶制品来讲，希望能够使用过氧化物硫化体系的氟橡胶。表 4.3-23 所示为硫化体系对耐酸性（浓盐酸、浓硝酸、浓硫酸）、耐氨水性及耐蒸汽性的影响。由表 4.3-23 可见，未配合吸酸剂的过氧化物硫化体系的氟橡胶显示出了优良的耐久性。作为耐酸、耐水性的吸酸剂，配合了氧化铅的多元醇硫化体系的氟橡胶，不仅表面无光泽，而且在溶胀、蒸汽条件下的压缩永久变形也比较大。

在多元醇硫化体系中，当含有氢氧化钙的吸酸剂在空气中放置时，就有可能吸收水分和二氧化碳。其中，二氧化碳会降低吸酸剂的反应性，而水分则会提高其反应性，这样就会进一步地影响到硫化速度。另外，也有因聚集而出现分散不良的现象，所以希望最好用充分干燥或表面处理过的材料。当使用处理过的材料时就可防止辊筒污染（吸酸剂附着在辊筒表面），其实例如表 4.3-24 所示。

表 4.3-21　吸酸剂的重量及其效果

二元多元醇硫化体系 FKM	1	2	3	4	5
MT 炭黑/份	100	100	100	100	100
氢氧化钙/份	20	20	20	20	20
吸酸剂种类	氧化镁高活性	氧化镁高活性	氧化铅	氧化铅；二价亚磷酸铅	氢氧化钙
吸酸剂用量份	6	6	6	6	6
焦烧时间/min	3	3	5	各 5	5
正硫化时间/min	8.1	7.2	7.9	5.0	15.5
模压硫化条件/℃×min	170×15	170×15	170×15	170×10	170×20
烘箱硫化条件	230℃×24 h				
100%定伸应力/MPa	4.9	5.2	4.9	63.2	4.4
拉伸强度/MPa	14.2	13.4	11.5	11.9	9.9
扯断伸长率/%	210	210	220	170	220
硬度（JIS-A）	70	71	72	72	71
压缩永久变形/%					
23℃×24 h	6.2	6.4	10.5	9.9	6.1
200℃×24 h	7.7	9.2	13.5	17.8	8.1

表 4.3-22　高活性氧化镁对体系的作用

配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
二元多元醇硫化体系 FKM	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MT 炭黑	20	20	20	20	20	20	20	20	20
氢氧化钙	6	6	6	6	6	6	6	6	6
高活性氧化镁	0	2	3	4	6	8	10	15	20
焦烧时间/min	7.1	5.6	5.9	6.0	6.3	5.5	4.6	2.9	1.4
正硫化时间/min	11.4	7.5	8.1	8.1	9.5	9.1	9.1	10.2	11.0
模压硫化条件/℃×min	170×15							170×20	
烘箱硫化条件	230℃×24 h								



续表 4.3-22

配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
100%定伸应力/MPa	4.2	4.9	4.9	5.4	5.3	5.8	6.0	5.9	5.6
拉伸强度/MPa	9.8	12.9	14.2	15.2	15.2	17.1	16.9	17.5	14.8
扯断伸长率/%	220	210	210	210	210	210	220	230	310
硬度（邵氏-A）	68	71	70	71	71	71	72	74	81
压缩永久变形/%									
23℃ × 24 h	9.1	7.8	6.2	6.2	6.6	7.8	9.0	15.6	30.4
200℃ × 24 h	11.0	8.0	7.7	7.9	7.7	8.4	9.7	13.9	30.3

表 4.3-23　硫化体系对耐酸性、耐氨水性及耐蒸汽性的影响

质量分数/%	71	66	66
硫化体系	过氧化物	过氧化物	多元醇
吸酸剂	无	无	PbO（5 份）
37%盐酸（40℃ × 70 h）			
体积变化/%	1.2	1.0	34
外观	正常	正常	正常
60%硝酸（40℃ × 70 h）			
体积变化/%	1.4	3.1	55
外观	正常	正常	无光泽
98%硫酸（40℃ × 70 h）			
体积变化/%	0.8	0.7	4.0
外观	正常	正常	正常
28%氨水（40℃ × 70 h）			
体积变化/%	1.8	2.1	4.8
外观	正常	正常	无光泽
160℃蒸汽中			
体积变化/%			
72 h	1.7	1.8	0.3
360 h	3.0	4.7	-0.1
720 h	3.2	4.9	-0.6
压缩永久变形/%			
72 h	10	16	30
360 h	12	22	52
720 h	18	25	50
1 200 h	22	29	78

表 4.3-24　表面处理的影响　份

项目	配方			
	1	2	3	4
二元多元醇硫化体系 FKM	100	100	100	100
MA-150	3	3	0	0
150-ST（表面处理用）	0	0	3	3
CALDIC2000	6	0	6	0
CALDIC1000（表面处理用）	0	6	0	6
MT 炭黑	20	20	20	20
硫化条件	模压硫化：170℃ × 10 min；烘箱硫化：230℃ × 24 h			
硫化特性(流变仪,170℃)				
ML	0.20	0.20	0.19	0.17
MH	4.70	4.80	4.87	4.80
T_{10}/min	2.1	2.4	2.3	2.7
T_{90}/min	2.8	3.3	3.2	3.7

续表 4.3-24

项目	配方			
	1	2	3	4
100%定伸应力/MPa	5.9	6.0	5.6	5.6
拉伸强度/MPa	16.8	16.6	16.1	15.4
扯断伸长率/%	220	230	230	220
硬度（邵氏 A）	71	70	70	71
压缩永久变形/%				
200℃ × 70 h	11	11	11	13

2.4.3　填料

炭黑也是氟橡胶中使用的主要填料之一，炭黑种类的影响如表 4.3-25 所示。对补强性炭黑来讲，由于对硬度的提高幅度较大，不能高填充，所以通常主要使用大粒径的非补强性炭黑。在要求带色或考虑成本的场合，可使用无机类的填充剂（例如：硅酸钙、硅酸镁、硅酸铝、碳酸钙等）。特别是对注重色泽的制品，多数是在以硫酸钡为基的混合物（配有 5 份覆盖力强的二氧化钛）中添加颜料后制造的。就硫化体系而言，由于多元醇及胺硫化体系在硫化时可使橡胶本身着色，所以对要求色泽明亮的制品最好是用过氧化物硫化体系的氟橡胶。此外，在采用多元醇硫化时会出现迟延硫化的现象（在酸性环境下硫化的），因此填料的选择是十分必要的。

表 4.3-25　炭黑种类的影响　份

项目	配方					
	1	2	3	4	5	6
二元多元醇硫化体系 FKM	100	100	100	100	100	100
氧化镁（高活性）	3	3	3	3	3	3
氢氧化钙	6	6	6	6	6	6
炭黑种类	MT	FT	SRF	APF	FEF	HAF
炭黑用量	20	20	20	20	20	20
焦烧时间/min	5.9	6.3	6.9	6.9	6.9	7.0
硫化时间/min	8.1	8.8	10.0	10.8	11.5	13.9
模压硫化条件/（℃ × min）	170 × 15					170 × 20
烘箱硫化条件	230℃ × 24 h					
100%定伸应力/MPa	4.89	5.0	9.4	12.1	13.0	13.3
拉伸强度/MPa	14.2	14.9	18.5	20.9	20.8	20.7
扯断伸长率/%	210	210	190	170	160	170
硬度（邵氏 A）	70	70	77	81	81	85
压缩永久变形/%						
175℃ × 500 h	6.2	6.2	7.3	8.8	9.5	12.8
200℃ × 70 h	7.7	8.3	10.4	11.3	12.6	14.9

2.4.4　增塑剂和加工助剂

一般来讲，在氟橡胶胶料中不用增塑剂和加工助剂，因

为制品是在苛刻的条件下使用的，能够使用的增塑剂和加工助剂十分有限，这也是相对加工性能而言，更重视物性的主要原因。表 4.3-26 所示为各种加工助剂对挤出品级物性的影响，通过配合加工助剂，不仅会使压缩永久变形增大，而且还会导致耐热性降低。此外，由于低分子聚乙烯与过氧化物具有反应性，所以在过氧化物硫化体系的 FKM 中配合是不适宜的。就脱模剂而言，除可用涂覆型的有机硅类或氟类脱模剂外，作为内脱模剂有时也可配合少量的脂肪族脂或脂肪酸酰胺化合物，但同时也会带来与配合加工助剂同样的结果（即：压缩永久变形增大，耐热性降低）。而且，由于内脱模剂在硫化时会迁移到橡胶表面，所以对硫化体系与加工助剂的协同效果也会产生一定的影响。

表 4.3-26　各种加工助剂的影响　　份

配方编号	配方				
	1	2	3	4	5
二元类 FKM	100	100	100	100	100
MT 炭黑	10	10	10	10	10
HAF 炭黑	10	10	10	10	10
MgO	3	3	3	3	3
CALDIC2000	6	6	6	6	6
加工助剂种类		硬脂酸	巴西棕榈蜡	ヘキスト蜡	ACPE
加工助剂用量		2	2	2	2
ML	0.27	0.21	0.22	0.23	0.25
MH	2.93	3.57	3.42	3.69	3.11
T_{10}/min	1.8	1.8	1.7	1.5	2.0
T_{90}/min	4.6	4.1	4.0	3.7	4.4
模压硫化	190℃×10 min				
烘箱硫化	200℃×24 h				
100%定伸应力/MPa	4.7	4.4	4.0	4.7	4.2
拉伸强度/MPa	20.3	20.1	17.0	19.1	16.9
扯断伸长率/%	300	300	300	290	300
硬度（邵氏 A）	76	76	76	77	76
压缩永久变形（200℃×24 h）/%	22	25	24	25	24
老化试验（250℃×70 h）					
拉伸强度变化/%	-1	-5	+12	-2	+9
伸长率变化/%	-4	-20	-13	24	-13
硬度变化	0	+2	+1	-2	+1

2.4.5　实用配方

（1）低压缩永久变形氟橡胶系列

众所周知，作为橡胶密封件，低压缩永久变形是确保其密封性能的主要指标之一。氟橡胶作为耐高温、耐介质性能优异的弹性体，主要用作活动和固定密封件，这就要求其具有较低的压缩永久变形。氟橡胶生胶自 20 世纪 50 年代问世以来，很长一段时间把对其配合技术的研究重点集中在降低胶料压缩永久变形性能上，其中包括对生胶合成工艺的改进、不同硫化体系的添加等。北京航空材料研究院通过对填料体系进行深入研究，于 20 世纪 70 年代成功地研制出不同硬度等级的低压缩永久变形氟橡胶，其牌号和性能如表 4.3-27 所示。

表 4.3-27　低压缩永久变形氟橡胶的物理性能

性　能	FX-2	FX-4	FX-5	FX-6
拉伸强度/MPa	16.5~20.0	15.0~18.6	17.0~21.2	18.0~22.2
扯断伸长率/%	140~180	170~240	145~190	93~143
硬度（邵氏 A）	68~73	66~68	70~76	82~87
脆性温度/℃	-41~-34	-36	-30	-13
250℃×24 h 空气老化后				
拉伸强度变化率/%	+3	-3	+2	+4
扯断伸长率变化率/%	-10	-3	-9	-4
恒定压缩永久变形（压缩 20%）/%	34	30	33	39
300℃×24 h 空气老化后				
拉伸强度变化率/%	-38	-5	-14	-11
扯断伸长率变化率/%	-4	+19	+6	+15
RP-1 油 150℃×24 h 浸泡后				
拉伸强度变化率/%	+6.5	+7.1	+7.1	+5.5
扯断伸长率变化率/%	+2.7	+3.7	+3.0	+2.7
恒定压缩永久变形（压缩 20%）/%	10	3	11	11
YH-12 液压油 150℃×24 h 浸泡后				
拉伸强度变化率/%	+2.4	+3.9	+4.5	+2.8
扯断伸长率变化率/%	+1.2	+2.2	+1.8	+1.4
恒定压缩永久变形（压缩 20%）/%	11	8	14	15
HP-8 润滑油 150℃×24 h 浸泡后				
拉伸强度变化率/%	+1.6	+1.4	+2.4	+2.0
扯断伸长率变化率/%	+0.8	+1.1	+1.1	+1.1
恒定压缩永久变形（压缩 20%）/%	10	9	14	16
4109 合成润滑油 150℃×24 h 浸泡后				
拉伸强度变化率/%	+8.7	+10.8	+10.0	+11.0
扯断伸长率变化率/%	+4.1	+5.6	+4.1	+5.4
恒定压缩永久变形（压缩 20%）/%	13	11	17	15

注：配方：氟橡胶 100，吸酸剂 5~10，硫化剂 2~3，炭黑 5~40。FX-2 硫化条件为（175±3）℃/10 MPa×15 min；FX-4，FX-5，FX-6 硫化条件为（175±3）℃/10 MPa×20 min。

低压缩永久变形氟橡胶可用于制造在空气、石油基润滑油、燃油、液压油和双酯类合成润滑油中工作的活动或固定密封件。长期工作温度为 -40~250℃，对于某些部位可低于 -40℃或高于 250℃，短期可达 300℃。氟橡胶由于硬度等级不同，其应用范围也不同。FX-2 为低压缩永久变形氟橡胶；氟橡胶 FX-4 胶料硬度低，扯断伸长率高，适于制作接



触油料的高温导线套管密封垫片和O形圈；氟橡胶FX-5胶料主要用来制造航空发动机通用的橡胶密封件；FX-6胶料硬度高、抗挤压性好，可用于高温高压的橡胶密封件，如超深井石油勘探。

(2) 改善低温性能的氟橡胶

氟橡胶大分子主链或侧链上存在氟原子，由于电负性极高，对聚合物碳-碳主链产生很强的屏蔽作用，使其具有优异的耐高温性和耐介质稳定性，但氟原子的存在也使整个大分子链的柔性降低，刚性增大，因而低温性能较差。为改善氟橡胶的低温性能，国外已于20世纪70年代初合成出氟醚橡胶，将含醚链单体（全氟烷基乙烯基醚类）引入到大分子结构中，提高了聚合物大分子链的柔顺性，低温性能明显改善，如Viton GLT氟醚生胶玻璃化转变温度比氟橡胶46降低了约14℃，但其价格较高。北京航空材料研究院通过橡胶并用技术并用少量氟醚橡胶研制出氟橡胶FX-13，改善了氟橡胶的低温性能，其脆性温度可达-45℃，已成功地用于制造长征系列运载火箭伺服机构密封件，确保了长征系列火箭多次商业发射的成功。采用并用技术不仅有效地改善了氟橡胶的低温性能，而且其价格比氟醚橡胶大大降低。表4.3-28所示为氟橡胶FX-13的物理性能。

表4.3-28 氟橡胶FX-13的物理性能

项目	指标
拉伸强度/MPa	16~19
扯断伸长率/%	140~160
硬度（邵氏A）	73~78
脆性温度/℃	-45（通过）
250℃×24 h空气老化后	
拉伸强度变化率/%	-20
扯断伸长率变化率/%	-20
恒定压缩永久变形（压缩20%）/%	38~42
YH-10油150℃×24 h浸泡后	
体积变化率/%	≤6.0

注：配方：氟橡胶100，吸酸剂5~7，硫化剂2~2.8，炭黑20~25；氟醚橡胶100，吸酸剂3~7，有机过氧化物3~5，助硫化剂4~6，炭黑20~25。两种混炼胶并用比为5:2。硫化条件为（175±3）℃/10 MPa×20 min。

最近上海橡胶制品研究所吴伟介绍了氟橡胶的低温性能，分别就胶种、硫化体系、补强剂及增塑剂进行了对照试验；讨论了不同胶种、硫化体系，补强剂及增塑剂对氟橡胶脆性温度的影响。认为氟橡胶耐低温性能的优劣取决于它的品种，虽然可通过调整配合剂、增塑剂或选择适宜的硫化体系来改善其低温性能，但最好是选择全氟醚橡胶作为基材。考虑到氟橡胶的综合性能，配方中填充剂以MT及喷雾炭黑为宜；选用的增塑剂最好是高沸点、低凝固的，用量以5~10份最合适。

(3) 低摩擦因数氟橡胶

橡胶制品用作活动密封件（如唇形密封）时，由于旋转轴转速高，若润滑状态不良，会导致密封区域生热大，致使胶料发黏裂口，黏附性增大，转轴严重磨损。北京航空材料研究院通过在生胶中添加减磨填料，于1984年研制出氟橡胶FX-10，有效地降低了胶料摩擦因数，改善了胶料的导热性。低摩擦因数氟橡胶FX-10的物理性能如表4.3-29所示，该胶料已成功地用于航空发动机橡胶皮碗。

表4.3-29 低摩擦因数氟橡胶FX-10的物理性能

项目	性 能
拉伸强度/MPa	18~19
扯断伸长率/%	168~180
硬度（邵氏A）	74~77
脆性温度/℃	-25
抗撕裂强度/kN·m^{-1}	29~32
250℃×24 h空气老化后	
拉伸强度变化率/%	-6
扯断伸长率变化率/%	-2
恒定压缩永久变形（压缩20%）/%	
空气（200℃×24 h）	48
RP-2油（150℃×24 h）	26~28
4109油（175℃×24 h）	30~31
浸油体积变化率/%	
RP-2油（150℃×24 h）	+7.5
4109油（175℃×24 h）	+11.0

注：配方：氟橡胶100，吸酸剂3~8，硫化剂1~1.5，炭黑10~14，二硫化钼4~8，其他3~6。硫化条件为（175±3）℃/10 MPa×20 min。

(4) 改善工艺性能的氟橡胶

氟橡胶具有优异的耐高温和耐介质性能，但在加工过程中存在着粘模、热撕裂性及充模流动性差等问题，北京航空材料研究院通过对配合体系进行研究，研制出棕色氟橡胶FX-70H，改善了氟橡胶的硫化工艺，硫化时间短，温度低，在160℃下仅用8 min即可模压硫化成形，胶料模压流动性好，硫化胶扯断伸长率较高，热撕裂性优异，模压制品合格率高，大大提高了生产效率。氟橡胶FX-70H的物理性能如表4.3-30所示。

表4.3-30 低摩擦因数氟橡胶FX-70H的物理性能

项目	FX-16H	FX-70H
拉伸强度/MPa	12~15	12~15
扯断伸长率/%	230~270	230~270
硬度（邵氏A）	69~72	69~72
250℃×24 h空气老化后		
拉伸强度变化率/%	-20	-10
扯断伸长率变化率/%	-20	-20
恒定压缩永久变形（压缩20%）/%		
250℃×24 h空气老化后	50	
250℃×24 h空气老化后	—	25~30
1#标准油150℃×70 h浸泡后	—	
硬度（邵氏A）变化率/%	—	-5~+10
拉伸强度变化率/%	—	-20
扯断伸长率变化率/%	—	-30
体系变化率	—	-3~+5
燃烧性能	—	明火不燃

注：配方：氟橡胶100，吸酸剂6~7，硫化剂2~3，内脱模剂1，着色剂3~4，填料23。FX-16H硫化条件为（175±3）℃/10 MPa×15 min，FX-70H硫化条件为（160±3）℃/10 MPa×8 min，FX-16H为低摩擦因数氟橡胶。



2.5 牌号

我国氟橡胶的品种和适用的加工方法见表 4.3-31。

表 4.3-31 我国氟橡胶的品种及加工方法

胶种	门尼黏度（$ML_{1+10}^{121℃}$）	硫化剂种类	适用加工方法
FE2601	45～75	3#，双酚 AF	模压和挤出
FE2602	130～180	3#，双酚 AF	模压
FE2603	$ML_{5+4}^{100℃}$ 60～100	适用双酚 AF	模压、挤出复杂制品
FE2604	$ML_{5+4}^{100℃}$ 101～129	3#，双酚 AF	胶浆涂刷
FE2605	$ML_{1+4}^{100℃}$ 20～40	双酚 AF	注射成形
FE2461	50～70	双酚 AF	注射成形
FE2462	$ML_{5+4}^{100℃}$ 80～100	3#，双酚 AF	模压
FE2463	$ML_{5+4}^{100℃}$ 50～80	适用双酚 AF	模压、挤出复杂制品
FE2701	70～110	有机过氧化物	模压、挤出
FE2311	—	有机过氧化物	模压
FE2701	—	3#	胶浆涂刷

3 聚硫橡胶（T）

3.1 性能

生产聚硫橡胶的主要单体是 2，2′-二氯乙基缩甲醛，它是由氯乙醇与多聚甲醛缩合而成。将二氯乙基缩甲醛单体和多硫化钠经缩聚反应，即可制取固体或液体聚硫橡胶。其生产方法为：将一定浓度的多硫化钠水溶液加入反应釜中，边升温边搅拌，到 50～70℃时加入丁基萘磺酸钠水溶液和氢氧化钠液。然后慢慢加入氯化镁水溶液，生成氢氧化镁分散体。当温度升至 80～90℃时，缓慢加入二氯乙基缩甲醛和三氯丙烷（交联剂）的混合物，再在 93℃继续反应使反应完全。所得胶乳用倾析法多次水洗，直至 pH 值为 6～8，除去生成的氯化钠和多余的多硫化钠。当水洗后的胶乳加稀盐酸（或硫酸）凝聚后即制得固体聚硫橡胶（再放在开炼机上洗至中性，并于真空 80℃下干燥）。若水洗后的胶乳再在反应釜中升温至 80℃时，加入亚硫酸钠和硫氢化钠，并反应一定时间后即可制得液体聚硫橡胶（调节硫氧化钠和亚硫酸钠的用量比例，即制得不同分子量的液体聚合物）。

聚硫橡胶的分子链是饱和的，主链上含有硫原子，因此具有良好的耐油、耐溶剂、耐老化、耐冲击等性能，低透气率和优良的低温挠曲性，以及对碱、稀酸、盐水等具有较好的化学稳定性。其分子链末端有高反应性的巯基，在常温或加温下即可与金属过氧化物（如过氧化铅、过氧化锰）、有机过氧化物（如过氧化异丙苯、二丁基过氧化氢）、有机氧化剂（如对苯醌二肟、二硝基苯等）、无机氧化剂（如重铬酸钾），以及环氧树脂、二异氰酸酯等反应，硫化成固体聚硫橡胶，并且可与其他聚合物相键合。分子主链全部由单键组成，由于每个键能发生内旋转，因此聚硫橡胶的柔性大，有利于其分子或链段的运动或摆动。一方面这种聚合物具有良好的低温屈挠性，另一方面，由于它能使粘接体系的两种分子容易相互靠近并产生吸附力，因而具有良好的粘接性能。

聚硫橡胶富有弹性，能广泛用于不同性质材料、不同线胀系数、不同温度情况下产生位移变形的连接部位，以及要求无紧固应力或紧固应力较小的连接部位。它还有较高的耐压性。聚硫橡胶的粘接密封和灌封填补效果，主要是依靠其固化后所具有的弹性，以及在固化过程中所产生的粘接强度来达到的。液态聚硫橡胶在固化前，分子链均卷曲成不规则的线状结构，经过固化反应，线型结构交叉连接成体型结构，从而使分子链变得较为牢固，具有优异的弹性。但是固化过分，又会使分子链进一步交联，形成更加紧密的网状交联结构，重新失去弹性。因此，恰如其分地进行固化，合理地选择固化剂种类、其他有效辅助组分和优化配方配比，是获得聚硫橡胶粘接、密封、灌封、填补效果的重要和必要条件。

国产液体聚硫橡胶的理化性质及硫化胶的物理力学性能如表 4.3-32 所示。

表 4.3-32 国产液体聚硫橡胶的理化性能及硫化胶的物理力学性能

牌号	JLY-124	JLY-121	JLY-155	JLY-215
外观	棕褐色均匀黏稠状液体	棕褐色均匀黏稠状液体	棕褐色均匀黏稠状液体	棕褐色均匀黏稠状液体
平均分子量	4 000±500	1 000±200	4 000～6 000	4 500～5 700
水分/%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
游离硫/%	<0.1		<0.1	<0.1
动力黏度 25℃/Pa·s	50～100		70～150	80～200
总硫/%	36～39	36～39	36～39	36～39
pH 值	6～8	5～8	6～8	6～8
抗拉强度/MPa	>2.5		>4.0	>5.5
断裂伸长率/%	>300		>700	>580
永久变形/%	<10		<25	<25

聚硫胶乳薄膜的物理力学性能取决于参与共聚组分的组成以及组分在整个聚合物分子链中分布的均匀性。聚合物中乙基含量增加时，薄膜强度增高，回弹性好，耐油性提高，但是聚硫胶乳薄膜容易结晶。聚合物分子中丙基含量增加时则相反，加料时控制二氯乙烷的摩尔含量，也可调节产品的抗张强度和伸长率。表 4.3-33 为目前市场上部分商品化的液态聚硫橡胶的主要物理性能。



表 4.3-33　液态聚硫橡胶的代表性物理性能

类别	黏度/Pa·s	平均分子量	交联率/%	相对密度
LP3	1.2	1 000	2.0	1.27
LP23	10	2 500	2	1.28
LP56	20	3 000	0.05	1.28
LP55	45	4 000	0.05	1.29
LP12	45	4 000	0.2	1.29
LP32	45	4 000	0.5	1.29
LP2	45	4 000	2.0	1.29
LP31	130	7 500	0.2	1.31

	LP56	LP55	LP12	LP32	LP21	LP31
300%定伸应力/MPa	0.6	1.0	1.1	1.4	2.4	2.1
最大拉伸应力/MPa	1.0	1.7	2.1	2.4	3.2	3.0
伸长率/%	1 600	1 100	1 100	950	650	850
硬度（邵氏）	34	40	40	44	51	47

注：配方：LP 100，固化剂 PbO_2 7.8，半补强炉黑（SRF）30，增塑剂 4.8，硬脂酸 0.1，氧化铅 0.2。

固态聚硫橡胶的使用范围较窄，一般不单独使用，主要作为橡胶的改性剂与其他橡胶如 NBR（丁腈橡胶）并用，以改善制品的耐臭氧性与耐油性。此外，也有提出固态聚硫橡胶作为氯丁橡胶的交联剂，成为实用性优良的橡胶的报导。另外，将液态聚硫橡胶的末端变成 OH 基后，利用其与异氰酸钠的反应，就可向聚氨酯的用途方面发展。LP 型液态聚硫橡胶的硫黄结合数是 2 个。然而最近出现了具有 3～4 个硫黄结合数的液态聚硫橡胶，其在二烯类橡胶中具有能有效利用的可能性，正期待着今后的应用。

表 4.3-34 列出了目前使用的固态聚硫橡胶（Thiokol FA，ST）的配方与物理性能。在 Thiokol A、FA 配方中的二硫化苯并噻唑为塑解剂，氧化锌为硫化剂，而在 Thiokol ST 配方中对苯醌二肟为硫化剂。表 4.3-35、表 4.3-36 分别表示固态聚硫橡胶的耐油性，与挥发性油的隔绝性。

表 4.3-34　固态聚硫橡胶的配方与物理性能

品种	A	FA	ST
团状聚硫橡胶	100	100	100
丁腈橡胶	20		
硬脂酸	0.5	0.5	3.0
ZnO	10	10	0.5
对苯酚二肟			1.5
二硫化苯并噻唑	0.5	0.3	
二苯胍	0.15	0.1	
半补强炉黑	30	60	60
硫化条件	145℃ × 45 min	148℃ × 45 min	145℃ × 30 min
抗拉强度/MPa	7.7	8.7	8.9
伸长率/%	190	380	310
硬度	78	72	70
压缩永久变形/%	100	100	37
耐寒性/℃	－12	－43	－54

注：FA：米拉波尔聚硫橡胶为淡茶色，相对密度 1.34，门尼粘度 60～112（121℃）。ST：米拉波尔聚硫橡胶，末端 SH，淡茶色，相对密度 1.27，门尼黏度 30～40（110℃）。

表 4.3-35　固态聚硫橡胶的耐油性（体积变化）
（25℃浸渍一个月）

配合	A	FA	ST
苯	38%	98%	114%
甲苯	24	55	79
二甲苯	17	31	39
SR-6①	6	10	10
SR-10②	－2	1	1
甲乙酮	34	28	49
甲基异丁基甲酮	24	13	25
四氯化碳	20	36	48

① 异丁烯 60%，二甲苯 15%，甲苯 20%，苯 6%。
② 异丁烯 100%。

表 4.3-36　各种橡胶的气密性

3.167 mN·$(h·m)^{-1}$

温度/℃	聚硫橡胶	丁苯橡胶	低丙烯腈含量丁腈橡胶	高丙烯腈含量丁腈橡胶	氯丁橡胶
24	0.019	2.00	0.40	0.17	0.53
38	0.029	2.30	0.52	0.19	0.62
52	0.039	3.00	0.75	0.22	0.75
66	0.056	3.80	1.10	0.30	1.10
82	0.080	4.00	1.60	0.37	1.60

注：测试气体：异丁烯 60%，甲苯 20%，二甲苯 15%，苯 5%。

3.2　用途

目前聚硫橡胶产品有干胶、液态橡胶及其胶乳等形式，而以液态橡胶应用较多。液体聚硫橡胶是最早合成的液态橡胶，由于其性能优越、加工设备简单、施工方法简便，已广泛应用于造船、汽车、航空、石油等工业部门，用作胶黏剂、密封剂、涂层隙材料等。

聚硫橡胶是制造密封胶的理想材料。以液体聚硫橡胶为主体材料的密封胶具有良好的综合性能，能承受比较苛刻的使用条件，如耐液压流体、耐水和耐各种化学药品的水溶液等；耐热和耐大气老化；耐紫外光；在宽广的温度范围内能保持高弹性；具有较长的使用寿命。

聚硫橡胶密封胶主要应用是：航空工业密封材料中，作为飞机整体油箱、座舱和机身结构的密封，直升飞机旋翼防水密封等；汽车工业密封材料中，作为汽车风挡玻璃密封剂、汽车顶棚搭接处密封、汽车底盘密封、车灯及后窗密封等。船舶工业密封剂中，航空母舰飞行甲板密封、扫雷舰双层板的粘接密封、游艇木制甲板和纤维玻璃钢的密封等；铁路运输业密封剂中，作为地下铁道防水密封剂，与环氧村脂并用做铁轨粘接密封、机车风挡玻璃及车窗中空玻璃粘接密封等；建筑工程密封剂中的应用，是聚硫橡胶目前用量最多的领域，特别是用于柔性结构的超高层大楼上，如高层建筑幕墙结构及预制装配式结构外墙伸缩缝的密封粘接、绝缘玻璃（中空玻璃）的粘接密封、楼房平台及地铁防水隔层等。此外，在高速公路及机场跑道伸缩缝的连接密封、河道和贮水池及游泳他的混凝土接缝密封、管道密封、桥板伸缩缝的连接密封等也广泛地应用；灌注密封材料中，由于液体聚硫橡胶易于灌注、常温下可以固化成形、富有弹性、电器性能优越，因而易作灌注密封材料，广泛用于电器、电信、电缆接头或插头的密封。作为其他密封材料，聚硫密封胶还可作为热膨胀或振动零件及制品的防腐板、太阳能集光镜和平板聚光器用的密封胶、反射镜边缘嵌缝胶，以及修补金属件、



阀门、泵、汽缸体等的液态密封胶。

液体聚硫橡胶具有液体流动性，使它适合于涂刷、喷涂等施工工艺，又具有优良的耐油性能和一定的耐化学药品腐蚀性能，并且与金属和非金属材料有良好的粘接性，因而在耐油、防腐蚀涂层方面也广为应用。

在耐油涂层方面，由于石油及其产品对金属钢铁的腐蚀比较严重，因此广泛应用液体聚硫橡胶作为金属油罐和车船、舰艇油舱的耐油防腐涂层。又由于液体聚硫橡胶具有耐油、防渗、高弹性及与混凝土良好粘接力的特点，目前已用来密封补强石油贮池、石油及石油产品水泥贮槽内表面的耐油防腐蚀涂层。在化工防腐涂层方面，由于聚硫硫化橡胶具有一定的耐稀酸、碱和海水等化学腐蚀的性能，因而也已应用于化工防腐和船体防腐。既可以与环氧树脂、焦油、沥青并用，也可以自身为主作防腐涂料。现已应用的包括电镀槽的保护涂层、化工厂搅拌器的防腐涂层、厂房楼面防腐涂层、船舶防污漆等。

聚硫橡胶还可作为树脂改性材料，树脂与聚硫橡胶通过化学反应或共硫化生成共聚物，兼顾树脂的粘接力和橡胶的弹性，因此液体聚硫橡胶大量用于改性环氧树脂等，以增加其韧性和抗冲击能力。

固体聚硫橡胶主要用于油漆喷管、印刷胶辊及覆盖毡、气量仪表用隔膜及密封垫，飞机和机动车，工业设备用涂层纸密封衬垫等，还可用于制造耐油，耐溶剂胶管、垫圈、密封件、气表隔膜、印刷胶辊、大型汽车油槽衬里等。与其他橡胶（如丁腈橡胶）并用提高耐油性能，配制成不干性腻子可作为航空、造船工业的重要密封材料，可用于飞机座舱玻璃密封、铆钉缝密封、金属粮仓接缝密封、腻子带、缝内密封等。在化工方面可作为烯烃树脂和硫黄水泥增韧剂，用于防腐。

3.3 改性

聚硫橡胶作为密封胶的主要品种之一，制品具有优良的耐油性、耐溶剂性、气密性等特点，广泛应用于建筑行业和涂料、胶黏剂的工业生产以及一些特殊的应用领域。近年来，为满足某些特殊的要求，通过主链的各种可变换结构和利用其他官能团与硫醇基的反应来对封端基团进行改性。如引入烷基、芳基二卤化物，加大主链的烃基链节，可以有效地降低制品的水气透过率；利用硫醇基的反应性制得异氰酸酯或环氧封端的聚硫预聚体等。

美国 PRC 公司首先研制开发出改性聚硫橡胶，商品名为 Pemapol P-2。这种改性聚硫橡胶是一种多硫聚合物，由聚醚，二异氰酸酯和巯基醇化合物反应生成。具有耐老化、耐水、耐油、耐低温及耐紫外光照射等许多优异性能，同时更为突出的特点是硫醇端基的活性较大，能在没有任何催化剂存在下被空气中的氧氧化成弹性体，因此非常适合于单组分氧固化密封材料的生产。另外，改进聚硫橡胶还具有生产工艺简单，原料易得，成本低及污染小等许多优点。改性聚硫橡胶最突出的特点是巯基的活性高及填料的填充性好。这样就可以减少有害的固化剂用量及降低成本。另外，由于聚合物骨架中含有聚氨酯嵌段及羟基结构使它对各种表面都具有较好的粘接性能，因此，非常适合于生产各种类型的单组分密封剂。

东兰 Thiokol 公司开发了建筑用的密封材料的新型液态聚硫橡胶，并已有销售。这种产品是在液态聚硫橡胶（LP）的结构中引入了丙烯醚嵌段聚合体。通过采用异氰酸酯固化体系，既保持了以往液态聚硫橡胶的性能，同时又增添了卓越的耐涂料性、柔软性及动态附和性（参见表 4.3-37 和表 4.3-38）。由于比以往聚硫橡胶的密度小，极性低，所以可将其作为增塑剂，例如像邻苯二甲酸二辛酸（DOP）那样来使用。

表 4.3-37　LP282（建筑用聚合物）

聚合物①的特性参数	LP282	LP55
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.15	1.29
-SH 含量（质量分数）/%	1.95	1.8
黏度（20℃）/Pa·s	8	45
黏度（5℃）/Pa·s	49	400
平均分子量	3 500	4 000

① HS～（RSS）$_p$～（R′O）$_l$～（SSR），～SH，其中，R：$CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2$，R′：$CH_2CH(CH_2)$。

表 4.3-38　LP282 密封胶的配合与物理性能

配方	用量/份		
LP282	100		
固化催化剂（有机锡，3 级胺）	0.1～1.0		
防老剂	1～3		
增塑剂（DOP，DHP）	40～50		
填充剂（$CaCO_3$）	200～250		
固化剂（异氰酸酯预聚体）	66		
色料			
性能	50%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	伸长率/%
初期（20℃×3 d+50℃×7 d）	0.13	0.45	540
加热后（初期+90℃×14 d）	0.12	0.45	660
浸水后（初期+20℃×72 d）	0.12	0.45	710
JIS5758 耐久性（9030）	合格		

东兰 Thiokol 公司最近还推出了以聚硫橡胶为骨架的新型环氧树脂。新型环氧树脂：

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}R(SCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S)_n-R\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$$

与普通环氧树脂相比，增加了柔软性，湿润面粘接性及气密性，其品级和性能等见表 4.3-39 和表 4.3-40。

表 4.3-39　聚硫改性环氧树脂的品级

等级	黏度/Pa·s	环氧当量	溶剂
50	26	320	无溶剂
60	16	280	无溶剂
65	12	315	无溶剂
125	3	850	二甲苯
410	1.2	1 200	环己烷

表 4.3-40　聚硫改性环氧树脂的气密性

气体渗透系数	聚硫改性环氧树脂	双 A 型环氧树脂
$H_2O/[g/(m^2\cdot d)]$	0.71	6.7
$O_2/[10^{-13}cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot cmHg)]$	<4	2.3×10
$CO_2/[10^{-3}cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot cmHg)]$	7.6	2.3×10



黑龙江省化工研究院采用酚醛改性聚硫密封剂，发现若甲醛含量过高，势必导致带双羟甲基的醛酚比例大，使得材料的分子量大、黏度高，不适宜施工；若甲醛摩尔比太低，单羟甲基酚醛比例大，在后续步骤中起封端作用，使得材料分子量过小、拉伸强度低。适宜的摩尔比为苯酚∶甲醛 = 1∶1～2。酚醛树脂比例小，使材料的强度低、粘接性差、成本高。酚醛树脂比例大，材料的伸长率小、弹性低。适宜的酚醛树脂与聚硫橡胶的比例为100份聚硫中酚醛树脂为3～5。在反应过程中催化剂的用量低、酚醛热固速度要大于它们的反应速度。在母胶中产生块状不溶结晶物，无法达到改性目的。催化剂用量大，使得大量—SH基与酚醛树脂反应，待硫化后，分子量低，使得材料整体性能下降。适宜的用量为100 g聚硫与10g酚醛中催化剂量为0.5～1.2 g。

另外，聚硫橡胶在改性方面还用于改性环氧树脂和改性聚氨酯。用液态聚硫橡胶增韧环氧树脂，提高了环氧树脂的耐冲击性，改善了加工和使用性能。聚硫增韧环氧树脂的用途很多，主要用作环氧-聚硫漆及粘接密封剂。聚硫橡胶的加入量为环氧树脂的10%～30%。

河南省化工研究所的研究人员通过聚硫橡胶中的硫醇基与异氰酸酯基的可反应性，将聚氨酯链段引入到聚硫橡胶的主链结构中，研究了在聚硫橡胶链段中引入聚氨酯链段的合成工艺。该研究以聚氧化丙烯醚二醇（PPG）、聚四氢呋喃醚二醇（PTMEG）、甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯基二异氰酸酯（MDI）为原料，控制预聚体中NCO质量分数在5.25%左右，在一定温度下反应3 h，制得预聚体。选择三乙胺（TEA）为催化剂，乙酸乙酯为溶剂，在70℃下反应3 h，将上述聚氨酯预聚体加入到液态聚硫橡胶中进行反应，得到聚氨酯改性聚硫橡胶，其拉伸强度较纯聚硫橡胶有所提高。

3.4 助剂与制品配方

聚硫橡胶作为密封胶使用时除了特例外，通常是由将填充剂、稳定剂、增塑剂、着色剂、增黏剂等均匀分散于液态聚硫橡胶中的基膏（主剂）及将金属过氧化物等分散到增塑剂、溶剂内的硫化剂（固化剂）组成。单组分型时只要将上述的主剂和硫化剂一起混合、分散均匀即可。

由于厂家不同在包装上也有差异，双组分型一般以150 g主剂为单位配备相应的硫化剂组成一组，以配套的形式供应市场。这样使用时不需计量操作，只要直接混合就可使用，尤其是含有过氧化铅的固化系统因原材料的波动、水分和气候状态的变化，即使同一配合的主剂其硫化速度也有波动的可能，此时对每组主剂而言需调整硫化剂，就可将波动控制在一定范围内。

3.4.1 硫化体系

聚硫橡胶通过化学反应变成弹性高分子物质的反应称为硫化。液态聚硫橡胶的硫化有经氧化反应使硫醇基变成二硫化物和不经氧化反应的两种。

（1）由氧化反应进行的硫化

使两个硫醇基形成双硫键的氧化剂除了无机氧化物、过氧化物和氧化剂外，还有铬酸、重铬酸、有机氢化过氧化物、过氧化物以及特殊的肟。表4.3-41、表4.3-42列出了无机硫化剂的一些特性。

表4.3-41 硫化剂的品种

无机氧化物		无机过氧化物		无机氧化剂	
ZnO	白色	ZnO_2	白色	$NaBO_2H_2O_2$	白色
PbO	白色	PbO_2	褐色	$2Na_2CO_3\ 3H_2O_2$	白色
MgO	白色	MgO_2	灰色	$(NH_4)S_2O_8$	白色
CaO	白色	CaO_2	白色	$Na_2S_2O_8$	白色
BaO	白色	BaO_2	白色	$NaIO_4$	白色
FeO	黑色	FeO_2	黑		
Fe_2O_3	赤褐色	MnO_2	灰黑色		
CoO	黄褐色	TeO_2	白色		
CuO	黑色	SeO_2	白色		
		Sb_2O_3	白色		
		Sb_2O_5	淡黄		
		SnO_2	白色		
		Pb_3O_4	红色		

表4.3-42 室温硫化剂的性能

硫化剂	组成	拉伸力	耐热性	耐油性	抗凝性	耐湿性
过氧化铅	PbO_2	良	良	良	良	优
过氧化碲	TeO_2	优	优	优	良	良
铬酸铅	$PbCr_2O_7$	好	良	优	良	可
二氧化锰	MnO_2	良	好	优	良	可
过氧化物	—OOH	可	可	良	可	良
环氧树脂			差	差		

1）过氧化铅（PbO_2）硫化　用过氧化铅进行的硫化反应可由下式表示：

$$2RSH + PbO_2 \longrightarrow —RSSR— + PbO + H_2O$$

$$2RSH + PbO \longrightarrow —RSPbSR— + H_2O$$

$$—RSPbSR— + PbO_2 \longrightarrow RSSR— + 2PbO$$

如上述反应式所示，大部分液体聚合物几乎都变成二硫化物，但少量的硫醇铅盐是降低过氧化铅硫化物耐油性、耐热性的原因，作为减少硫醇铅盐的一个方法是在少量硫黄的存在下通过下列反应使之变成二硫化物。

$$—RSPbSR— + PbO_2 \longrightarrow —RSSR— + PbS$$

因过氧化铅的反应是放热反应，故无需特别加热，虽加热可促进反应，但急剧加热将使硫化反应激烈从而导致硫化物成为海绵状。影响硫化速度的因素有温度、湿度和水分等，温度高反应快。

过氧化铅硫化的特征是硫化胶的耐油性低，耐热性最高是130℃，与玻璃的粘接性有因受紫外线照射而下降的缺点，但硫化速度的调节和一般物性相对比较平衡。

2）二氧化锰（MnO_2）硫化　二氧化锰的反应与过氧化铅一样，但不生成类似过氧化铅那样的硫醇盐，因此其硫化物与过氧化铅的硫化物相比，在耐油、耐热性方面要优良得多，而且与玻璃粘接性（经紫外线照射）的下降也要小，但因极易受所用二氧化锰质量的限制。故通常与过氧化铅并用。

3）过氧化碲（TdO_2）硫化　因过氧化碲与二氧化锰一样也不会生成硫醇盐，故能大大改善其腐油性、腐热性。但因有毒性，现已不大使用。

4）铬酸和重铬酸盐硫化　铬酸虽是公害材料，但对液态聚硫橡胶却是极好的硫化剂，由于其硫化物的特异性能，因此，直到现在仍用作航空发动机系统的密封胶的硫化剂。

重铬酸盐的反应式如下：

$$2RSH + [O] \longrightarrow —RSSR— + H_2O$$

由于这是利用盐类水解产生铬酸盐氧化作用的反应，因



此反应很剧烈，即使交联密度低的聚合物也能进行完全的交联。它的硫化物具有优良的耐油性、耐热性，但伸长率低、拉伸力、定伸强度高，经紫外线照射所引起与玻璃的粘接力下降也较小。

5）过氧化钙（CaO_2）硫化　作为白色或浅色密封胶的硫化剂，还有过氧化钡、过氧化锌等，过氧化钙使用最广。其反应式如下：

$$CaO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + [O]$$

$$2RSH + [O] \xrightarrow{\text{碱性}} —RSSR— + H_2O$$

上式中作为促进反应的碱性物质有 BaO_2、$SbCl_2$、NaOH、$ZnCl_2$ 等。如反应式所示，该类硫化剂必须有水分存在。因而在用于双组分型的同时，作为单组分型密封胶的硫化剂，硫化胶也具有良好的性质。单组分型聚硫密封胶不大使用，但作为硫化剂，也有在过氧化钙里添加油解性促进剂使用的。

过氧化钙的硫化胶与通常过氧化铅的硫化胶相比，其拉伸力与定伸强度高、伸长率低，硬度高。

6）空气中的氧　利用空气中的氧使厚度为 0.13～1.3 mm 的薄膜发生反应时，油漆（涂料）干燥剂是有效的。作为涂料干燥剂最常用的是钴、锰和铁的衍生物，钴衍生物在 25～55℃时有效，而锰、铁的衍生物则需要加热。钴衍生物的浓度相对于聚硫橡胶是 0.25%～0.5%，其代表物有三亚甲基三硝基钴胺、三亚甲三基硝基锰胺和甘油三油酸铅，它们的反应式如下：

$$2RSH + [O] \longrightarrow —RSSR— + H_2O$$

（2）非氧化反应的硫化

同密封胶有关的这一类硫化剂有环氧树脂，它在芳香族胺的存在下与液态聚硫橡胶发生如下反应：

$$\underset{\text{O}}{—C—C—} + HS—R—SH + \underset{\text{O}}{—C—C—} \longrightarrow —\underset{OH}{C}—C—S—RS—C—\underset{OH}{C}—$$

相对于环氧树脂而言胺类的使用量为 10 份，加热可促进反应。

3.4.2　其他配合剂

决定聚硫密封胶的主要性能是液态聚合物和硫化剂，除此以外，其他各种原料在构成密封胶方面也起着重要的作用。

1）硫化促进剂　促进剂是有助于氧化反应的物质，对于过氧化铅来说，除了通常的温度、湿度外，用硫黄（0.15 份左右）、乙酸镁溶液（0.5 份左右）是有效的。对于二氧化锰、过氧化碲、*m*-二硝基苯有效。有机胺对氢过氧化异丙苯也有效。

2）硫化阻滞剂　硬脂酸、金属硬脂酸盐、过氧化碲对过氧化铅硫化剂没有特别作用，但 pH 值低的填充剂是有效的。对二氧化锰也与前者相同，对氢过氧化异丙苯，氧化锌是有效的；甲苯之类的溶剂对铬酸盐也有效。

3）填充剂　由于填充剂可满足液体聚硫橡胶对各种用途的需要，所以是决定胶料性能的重要原料。用于液体聚硫橡胶的补强剂有炭黑、碳酸钙、二氧化硅和陶土，作为增量材料有云母、氧化铝、氧化钡和锌钡白等。作为着色剂有氧化铁红、氧化铁、铝粉、铬氧化物和钛白等。此外，特殊的填充剂如硫化锌、锌钡白之类有提高电气特性的作用，表 4.3-13 为代表性填充剂的特性。

表 4.3-43　填充剂对 LP 型聚硫橡胶硫化胶性能的影响

填充剂	用量	拉伸强度/MPa	伸长率/%	硬度(邵氏 A)
半补强炉黑	30	4.03	160	53
	50	6.1	470	61
热裂炭黑	50	3.0	420	46
	90	5.5	490	62
氧化钛	100	4.34	540	60
	150	4.2	570	70
硫化锌	100	4.0	490	52
	150	4.0	320	69
碳酸钙	50	3.2	490	52
	100	3.3	390	63
氧化铝 C730	50	3.5	600	52
氧化铝 C741	100	2.7	600	55

注：配方：LP-2 100；硬脂酸 1.00；PbO_2 8.0。

4）增塑剂　增塑剂可降低液态聚硫橡胶配合物的黏度、硫化胶的硬度、拉伸力和定伸强度，降低成本。对用于低应力、长期耐久性的密封胶来说，正确选择增塑剂已成为影响产品性能的关键。常用的增塑剂有酯类、芳香族油等，配合量随分子量、使用目的的不同而有差异。

5）增黏剂　为了使液态聚硫橡胶密封能与金属、塑料等牢固黏合，配合物中需添加少量酚类合成树脂；添加硅烷可增强密封胶与陶瓷、玻璃等的黏合力。

3.4.3　实用配方

表 4.3-44、表 4.3-45 及表 4.3-46 分别表示建筑、复层玻璃用密封胶的配方与物理性能及改性环氧树脂黏合剂的配方与物理性能。

表 4.3-44　建筑用密封胶的物理性能

项目	50%定伸应力/MPa	50%定伸应力/MPa	50%定伸应力/MPa	伸长率/%
初期（7 d，20℃ +7 d，50℃）	0.16	0.22	0.53	850
加热后（初期 + 14 d，80℃）	0.13	0.21	0.46	700
浸水后（初期 + 7 d，20℃）	0.14	0.18	0.44	700
曝晒后（初期 + W.O.M.500 h）	0.13	0.18	0.56	820

注：配方：LP32 100，沉淀性 $CaCO_3$ 47，重质 $CaCO_3$ 28，二氧化钛 15，A187 0.2，BBP 30，炭黑 0.3，メチロン 5，PbO_2 7.5，氯化石蜡 4.7，硬脂酸 0.4。

表 4.3-45　复层玻璃用密封胶的物理性能

项目	50%定伸应力/MPa	最大定伸应力/MPa	伸长率/%
初期	0.56	1.08	150
曝晒后（W.O.M.500 h）	0.56	0.91	130

注：配方：LP2 100，沉淀性 $CaCO_3$ 30，增塑剂 30，半补强炭黑（SRF）5，A187 3，白炭黑 2，硫黄 0.1，MnO_2 6，可塑剂 7，促进剂 0.3。使用寿命 45 min，消黏时间 < 3 h，初期露点 −68℃，二周后（55℃，湿度 95%下）露点 −65℃。



表 4.3-46　改性环氧树脂的配合与物理性能

LP3/环氧树脂[①]	0/1	1/2	1/1
黏度/Pa·s^{-1}	2.4	2.0	1.85
有效期/min	25	17	20
固化时间/min	35	19	20
最大应力/MPa	24.5	48.5	19.5
伸长率/%	0	10	30
硬度	80	78	69

① Epoxy 828 型，环氧当量 180～200。

上述实例都是利用液态聚硫橡胶具有的优良的耐天候性，耐透湿性及黏合性等特点。

东兰 Thiokol 公司也生产和销售单组分液态硫橡胶密封胶，表 4.3-47 列示了其性能。同时还列示了被粘物为铝及灰浆（J1S5787）的物理性能。这种单组分密封胶，在耐药品性、防霉性方面也很出色。

建筑用密封胶，复层玻璃用密封胶日本最近的使用量中，聚硫橡胶在建筑用密封胶中所占的比例不到 10%，在复层玻璃用密封胶中所占的比例约为 90%。

表 4.3-47　单组分液态聚硫橡胶的性能

挤出性（5℃）	10 s	密度/g·cm^{-3}	1.5
耐久性	JIS 8020 合格	加热减量	7.0%
收缩	纵：0 mm，横：0 mm	储存稳定期	6个月
消黏时间	20℃35%（相对湿度）5 h 10℃40%（相对湿度）7 h	硬化性	20℃35%（相对湿度）8 mm 10℃40%（相对湿度）3.5 mm
污染性	无		

	熟化	测定温度/℃	50%定伸应力/MPa	最大定伸应力/MPa	伸长率/%
铝	标准熟化	20	0.21	0.53	670
		－10	0.30	0.81	690
	加热	20	0.12	0.22	500
		－10	0.24	0.38	620
	水热	20	0.17	0.31	700
灰浆	标准熟化	20	0.21	0.53	670
		－10	0.30	0.84	64
	加热	20	0.11	0.21	470
		－10	0.23	0.33	480
	水浸	20	0.17	0.29	660

注：标准熟化：20℃，55%RH×14 d＋30℃×14 d；加热：熟化后 80℃×14 d；水浸：熟化后水中 20℃×14 d。

3.5　牌号

辽宁锦西化工研究院研究聚硫橡胶产品。其产品分固态、液态、水分散体三大类。其主要产品及其推荐用途如表 4.3-48、表 4.3-49 所示。

表 4.3-48　聚硫橡胶产品

牌号·	主要用途	标准
	液　态　胶	
JLY-121	金属-非金属粘接剂、环氧树脂、酚醛树脂改性剂、无溶剂耐油涂料、浸渍料	Q/JHY 02·001—2000
JLY-124	飞机及座舱密封、粘接密封剂、耐油防腐涂料	Q/JHY 02·002—2000
JLY-1225	一般密封剂	Q/JHY 02·026—2000
JLY-155	低模量、高伸长密封材料，延伸率高	Q/JHY 02·004—2000
JLY-115	飞机油箱、座舱密封及建筑密封剂，延伸率较高	Q/JHY 02·003—2000
JLY-215	航空高性能密封，力学性能和耐油性较好	Q/JHY 02·005—2000
	固　态　胶	
JLN-100	飞机座舱玻璃密封、铆钉缝密封、金属粮仓接缝密封、腻子带、缝内密封	Q/JHY 02·014—2000
JLG-200	耐油橡胶制品（胶管、膜、印刷胶辊）、不干性腻子	Q/JHY 02·021—2000
JLG-111	耐油胶膜、缝内密封	
JLG-400	硫磺水泥增韧剂、耐酸瓷砖勾缝、陶瓷管接头密封、耐酸地坪	
JLG-500	耐油橡胶制品、不干性腻子	
	聚硫胶乳	
JLS-100	大型混凝土轻油罐内衬涂料，高抗渗胶乳水泥	



表 4.3-49　聚硫密封材料

牌号	主　要　用　途	标准
JLC-3	电器接头、电缆头灌注密封	Q/JHY 02·011—2000
JLC-5	光学原件、金属、玻璃、酚醛玻璃钢、环氧玻璃钢部件的粘接密封	Q/JHY 02·027—2000
JLC-8	铁路信号箱盒防水、防尘密封	Q/JHY 02·010—2000
JLC-11	中空玻璃密封（第二道密封）	Q/JHY 02·008—2000
JLC-14	建筑构件粘接及防水密封	Q/JHY 02·010—2000
JLC-15	汽车用聚酯玻璃钢等塑料与涂漆钢板的粘接密封	Q/JHY 02·009—2000
JLC-16	汽车车身钢板焊缝，玻璃粘接密封	Q/JHY 02·028—2000
JLC-18	南京依维柯汽车专用密封	Q/JHY02.038—2001
JLC-801	油罐内壁防腐，混凝土制品的防渗、防漏及各种设备的防腐涂装	
JD-8690	中空玻璃内密封（第一道密封）	Q/JHY 02·030—2000
JLC-3501	电力电缆终端盒，电缆中间接头及各种绝缘电器的灌封	Q/JHY 02·029—2000

4　丙烯酸酯橡胶

4.1　性能

丙烯酸酯橡胶耐热、耐油（润滑油）、耐候性优异，特别是耐热性仅次于氟橡胶和硅橡胶，使用温度可达 150～175℃，成本也不太高，因此消耗量日益增加。丙烯酸酯橡胶的基本性能与其主链结构和作为交联点的单体有密切关系，因此在配方设计时需对橡胶（聚合物）的结构和交联剂有足够的认识，同时还要考虑硫化胶物理性能和加工成形性能。

丙烯酸橡胶的主要组成单体有丙烯酸乙酯（EA）、丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸甲氧基乙酯（MEA），将其中一种或二种以上单体进行组合，再添加少量第 4 组分单体共聚成含百分之几交联点单体的聚合物。

丙烯酸酯橡胶包括烷基类和烷氧基类两种。烷基类包括丙烯酸甲酯（MA）、丙烯酸乙酯（EA），丙烯酸丁酯（BA），而烷氧基主要包括丙烯酸甲氧乙酯（MEA），丙烯酸乙氧乙酯（EEA）等。其分子结构特征分别为：

MA:

$$\begin{array}{l} \left(CH_2-CH\right)_n \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C=O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OCH_3 \end{array}$$

EA:

$$\begin{array}{l} \left(CH_2-CH\right)_n \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C=O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OC_2H_5 \end{array}$$

BA:

$$\begin{array}{l} \left(CH_2-CH\right)_n \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C=O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OC_4H_9 \end{array}$$

MEA:

$$\begin{array}{l} \left(CH_2-CH\right)_n \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C=O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OC_2H_4OC_2H_5 \end{array}$$

EEA:

$$\begin{array}{l} \left(CH_2-CH\right)_n \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C=O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OC_2H_4OC_2H_5 \end{array}$$

可见，在丙烯酸酯橡胶中，骨架由丙烯酸烷基酯饱和键构成，提供了材料的耐老化性，耐臭氧性，而不同的侧链烷基或烷氧基则提供了材料的耐寒性、耐油性和耐热性。硫化过程的交联发生在环氧基链节或活性氯基链节上，赋予材料适当的硫化速度，其交联形式则提供给材料储存稳定性及硫化胶的物理性能。

丙烯酸酯橡胶分子主链为饱和键结构，因此除了其本质特性即耐热性外，耐候、耐臭氧性也很好。侧链酯键作为丙烯酸酯橡胶的极性部分发挥作用，而且酯基的链长对耐寒性影响很大。因此，各生产厂家采取使 EA/BA/MEA 三者的组成比例相平衡的方法制造聚合物。

丙烯酸酯橡胶的通用品级是耐热级。该品种基本由 EA 均聚物的单独体系聚合，其耐寒性虽然较差，但耐热性优异，其连续使用温度可达 175℃，间断使用温度可达 200℃。

为使丙烯酸酯橡胶富有耐寒性，可并用 BA 或 MEA，耐寒级产品由 EA/BA/MEA 三种基本单体组成。此外，通过提高 BA、MEA 的并用比也可进一步提高耐寒性，但提高 BA 的并用比会降低耐热性，而提高 MEA 的并用比会降低耐热性，因此为使这些单体体系保持一定的并用比，可以 -35℃ 作为耐寒性的界限温度。在此列出丙烯酸酯橡胶的性能（表 4.3-50）作为参考。由表 4.3-50 可见，硫化体系对丙烯酸酯橡胶的耐热老化性的影响很大。

表 4.3-50　丙烯酸酯橡胶的耐热性

硫化物性（175℃×4 min）	指标	热处理物性（170℃×8 h）			指标
抗拉强度/MPa	1.1	抗拉强度/MPa			14.4
100%定伸应力/MPa	5.5	100%定伸应力/MPa			8.2
伸长率/%	250	伸长率/%			180
硬度（邵氏 A）	73	硬度（邵氏 A）			78
热处理试样老化实验					
老化时间（175℃）/h	70	168	336	672	204℃×70 h
拉伸强度变化率/%	-6	-10	-30	-43	-42



续表 4.3-50

硫化物性（175℃×4 min）	指标	热处理物性（170℃×8 h）			指标
100% 定伸应力变化率/%	-9	-6	-14	—	-18
伸长率变化率/%	+6	68	-5	-75	-29
硬度变化(邵氏 A)	-1	+5	+5	+20	+6

注：配方：丙烯酸酯橡胶（Hycar 4041）100，快压出炉黑 65，硫黄 0.3，硬脂酸钾 3。

丙烯酸酯橡胶的骨架是由饱和键组成的，因此只有通过共聚的交联点单体才能进行交联反应。这些交联点单体对丙烯酸酯橡胶的硫化速度、二次硫化及硫化胶的物理性能均有影响。此外，丙烯酸酯橡胶的性能在很大程度上取决于交联点单体的种类及用量，因此各公司都在努力进行研究。

丙烯酸酯橡胶的早期产品 Hycar4021 是以 2－氯乙基乙烯基醚（2CEVE）为交联点单体制造的品种，随后相继开发了以活性氯系、环氧系、羧基系、不饱和基系为交联点单体制造的各种聚合物。因此，丙烯酸酯橡胶的交联点包括氯基、活性氯基、环氧基、不饱和基及羧基等。以下给出各种丙烯酸酯橡胶的交联方式以及交联点单体结构。

2-氯乙基乙烯基醚（CEVE）为氯基交联，其交联点单体结构为：

$$\leftarrow CH_2-CH(-C-CH_2CH_2Cl)\rightarrow_n$$

氯乙烯醋酸乙烯（VCA）为活性氯基交联，其交联点单体结构为：

$$\leftarrow CH_2-CH(-O-C(=O)-CH_2Cl)\rightarrow$$

环氯醋酸酯（CCA）也是活性氯基交联，其交联点单体结构为：

$$\text{(降冰片烯环: HC, CH, CH}_2\text{, CH}_2\text{, CH, HC)}-CHCH_2OC(=O)-CH_2Cl$$

丙烯基缩水甘油醚（AGE）属环氧基交联，其交联点单体结构为：

$$\leftarrow CH_2-CH(-CH_2-O-CH_2-\underset{\backslash O/}{CH-CH_2})\rightarrow$$

甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）也属环氧基交联，其交联点单体结构为：

$$\leftarrow CH_2-C(CH_3)(-C(=O)-OCH_2\underset{\backslash O/}{CH-CH_2})\rightarrow$$

亚乙基降冰片烯（ENB）属不饱和基交联，其交联点单体结构为：

$$\text{(降冰片烯环: HC, CH, CH}_2\text{, CH}_2\text{, CH, HC)}\,C{=}CH-CH_3$$

丙烯酸（AA）属于羧酸交联，其交联点单体结构为：

$$\leftarrow CH_2-CH(-C(=O)-OH)\rightarrow$$

概括起来，ACM 具有如下优点：

1）耐热性优良，最高使用温度可达 180℃，间歇或短时间使用温度可达 200℃，在 150℃热空气中老化长达数年也无明显变化；

2）高温下耐油性能优良，特别是对含硫及其化合物添加剂的油类表现良好；

3）耐臭氧性；

4）耐候性；

5）抗屈折龟裂性；

6）耐透气性；

7）高温下耐压缩永久变形性；

8）物理性能受温度影响较少。

然而，ACM 也存在一些缺点，特别是早期制造的产品更为突出，其缺点如下：

1）辊筒加工性不好，粘辊较为严重；

2）混合物贮存稳定性差，且有残臭；

3）硫化缓慢，需二次硫化；

4）耐水性差；

5）对加工模具有腐蚀性；

6）力学强度不高。

随着技术的进步，上述缺点已逐步得到解决。如日本瑞翁公司解决了粘辊问题；东亚涂料公司及瑞翁公司已有部分品种取消了二次硫化过程，胶的耐水性能及腐蚀模具的问题已得到改善。

4.2　用途

传统的汽车制件及密封垫片使用耐油、耐热的合成橡胶，其典型产品为丁腈橡胶和氯丁橡胶。由于长期使用温度以 120℃为限，不适合现代车辆的耐热要求。丙烯酸酯橡胶目前可达到在 175℃下长期使用，也有在 -25℃或 -35℃下使用的耐寒型或超耐寒型产品。国外从 20 世纪 70 年代起已开始将丙烯酸酯橡胶用于汽车工业，制造各种骨架密封件、油冷器或加热器垫片、O 形圈、Y 形油封及油盘和轴承密封件。同目前汽车工业中仍使用的丁腈橡胶、硅橡胶、氯丁橡胶、氟橡胶相比，在耐热及耐油性能方面，丙烯酸酯橡胶优于丁腈橡胶、硅橡胶和氯丁橡胶，稍次于氟橡胶，但丙烯酸酯橡胶加工时不需要二次硫化就可改进其使用性能，并能减少混炼、硫化加工对橡胶辊筒及模具的腐蚀，因此在其加工

工艺性能、物理力学性能和价格方面优于氟橡胶。使用实践表明，丙烯酸酯橡胶制品在汽车上的应用，可明显改善汽车的运行状况，能有效地减少汽车故障的发生，同时也可减轻污染，保护环境和延长汽车寿命。

除了在汽车工业上的应用外，丙烯酸酯橡胶还可用来制造飞机、摩托车等交通工具上使用的各种橡胶输油管、密封垫片、变速箱油封等部件。在电缆生产和施工中，丙烯酸酯橡胶可用作高压电力电缆及在地下埋设电缆的护套材料和堵水材料。

在机械工业中，丙烯酸酯橡胶可与丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶混合使用，制造各种耐热条件下使用的机械密封黏合剂、O形环、油封等，其价格仅相当于氟橡胶的 20% ~ 30%。在电子、化工、仪表、轻工等行业中，丙烯酸酯橡胶可广泛用于制造各种电器制件、胶辊、传送带、胶管、防腐衬里、各种粘合剂和密封材料等。

4.3 改性

随着汽车工业的发展，ACM 在汽车工业中的应用将进一步扩大，同时要求 ACM 的综合性能不断完善，即不仅在较高温度下耐油性好，而且要求其耐寒性、压缩永久变形、耐水性及加工贮存稳定性好，并尽可能降低成本。橡胶共混改性方法与橡胶合成方法相比，具有效率高、周期短、成本低、无环境污染等优点。ACM 共混改性是改善其性能之不足，提高其性能价格比的有效方法。ACM 与其他胶料共混，不仅加工简单，成本低廉，而且可使 ACM 的部分物理性能及耐热性、耐寒性、耐油性等得到较大提高，是新材料开发的一条有效途径。它不仅有广泛的应用前景（可扩大 ACM 的应用领域），而且具有理论研究价值。

4.3.1 不同类型 ACM 之间的共混改性

ACM 按其耐寒性不同可分为标准型（脆性温度 - 12℃）、耐寒型（脆性温度 - 24℃）、超耐寒型（脆性温度 - 35℃）等。不同类型的 ACM，一方面由于其主链结构的差异，物理性能各有特点；另一方面，由于其极性相近，故相容性、共硫化性较好，且价格相近，其共混不受经济条件限制。标准型 ACM 的耐热、耐油及物理性能较好，但耐低温性能差；超耐寒型 ACM 耐寒性虽好，但耐油性较差，胶料拉伸强度低，压缩永久变形较大，因此这两类 ACM 共混胶料综合性能将得到改善。表 4.3-51 为这两类 ACM 共混前后胶料的性能对比。从表 4.3-51 可以看出，以 10 份超耐寒型的乙烯-丙烯酸酯橡胶（AEM）替代标准型 ACM，胶料的拉伸强度、扯断伸长率和耐低温性能均得到改善，耐油性保持原有水平。对要求耐热、耐油性好，且耐低温的应用领域，如汽车油冷却管，不同类型的 ACM 共混胶料所具有的良好综合性能可以满足其要求。

表 4.3-51 ACM/AEM 共混胶料的性能

项目	ACM/AEM 并用比	
	100/0	90/10
拉伸强度/MPa	11.6	12.6
伸长率/%	260	280
硬度（邵氏 A）	70	70
脆性温度/℃	- 21	- 23
ASTM 3# 油浸渍（150℃ × 70 h）后体积变化率/%	21	21

4.3.2 ACM/NBR 共混改性

ACM 和 NBR 均为耐热、耐油橡胶，通过共混可以改善ACM 胶料的强伸性能、加工性能并降低成本。在耐热油性方面，ACM 硫化胶在热油中溶胀后，抗拉强度几乎不变，但会出现软化现象，表现为胶料扯断伸长率提高；而 NBR 硫化胶与之相反，即溶胀后胶料抗拉强度明显下降，硬度增大，扯断伸长率大大减小。通过共混后硫化胶总的表现为硬度增大、扯断伸长率下降。ACM 与 NBR 共混，由于这两种橡胶硫化机理、硫化剂种类及用量均不相同，共混胶主要困难为硫化不同步，NBR 硫化速度较 ACM 快得多，导致 ACM 相中的促进剂向 NBR 相中迁移。

Antal 等对 ACM/NBR 共混进行了研究，结果表明，通过掺入 NBR，ACM 的强伸性能及耐低温性能均有所改善，并改进了加工性能，降低了成本。NBR 用量在 30 份以下，对 ACM 的物理性能没有明显损伤

Coran 等先将共混胶在 190 ~ 200℃ 下进行动态预硫化，之后再继续填充其他配合剂制成共混胶，在 160℃ 下进行硫化反应制成硫化胶，从而提高了 ACM/NBR 共混胶硫化程度。动态预硫化前加入共混胶中的硫化剂为 ACM 的硫化剂，动态预硫化后再加入 NBR 的硫化剂。该共混硫化胶中组分除各自产生交联外，ACM 与 NBR 还产生了共交联，共交联后共混胶料的性能得到很大改善。

王修勇、李克友对国产 ACM/NBR 共混（共混比 70/30）进行了研究，结果表明，采用生胶共混工艺简单，加工性能良好，硫化胶耐热、耐油性好，不仅降低了成本，而且改善了胶料性能（共混胶料物理性能见表 4.3-52），具有良好的应用前景和推广价值。

表 4.3-52 ACM/NBR 共混胶料的性能

项目	并用比 70/30
抗拉强度/MPa	12.1
扯断伸长率/%	296
扯断永久变形/%	8
硬度（邵氏 A）	66
100℃ × 72 h 老化后	
抗拉强度变化率/%	8.5
扯断伸长率变化率/%	- 51.7
硬度变化（邵氏 A）	14
30# 机油浸渍 120℃ × 72 h 后	
抗拉强度变化率/%	13.3
扯断伸长率变化率/%	- 30.7
硬度变化（邵氏 A）	15

4.3.3 ACM/ECO 共混改性

ECO 与 ACM 结构相似，故相容性较好，且这两种橡胶交联基因均为活性氯，硫化体系相同，共混后不会引起胶料物理性能下降。ECO 耐热性不亚于 ACM，且具有较好的强伸性能和耐寒性。ACM/ECO 共混可改善 ACM 胶料耐寒性、耐水性、弹性和抗拉强度。如果以 20 份 ECO 替代 ACM，其硫化胶脆性温度由 - 22℃ 下降到 - 37℃，硫化体系采用氧化锌、氧化镁和 2-羟基咪唑啉。

Stanescu C，Bucharest 等研究了 ACM/ECO 共混（共湿比为 70/30），结果表明，共混胶料的硬度和抗拉强度比 ACM 胶料提高 10% ~ 15%，扯断伸长率、压缩永久变形相同，175℃ × 70h 老化后，共混胶料性能与 ACM 胶料相近。另外共混胶料的工作温度范围从 - 10 ~ 175℃（ACM 胶料）扩大到 - 50 ~ 175℃。



唐坤明对国产 ACM/ECO 共混进行了研究，结果（表4.3-53）表明：共混胶料的各项物理性能与 ACM 和 ECO 胶料性能的加和值相当，耐油性能和耐水性能好于 ACM 胶料，耐热性能好于 ECO 胶料。ACM/ECO 共混胶适合于制造高耐寒性的耐热工业橡胶制品，如汽车油冷却管等。

表 4.3-53　ACM/ECO 共混胶料的性能

项目	ACM/ECO 并用比	
	100/0	70/30
拉伸强度/MPa	13.9	14.2
扯断伸长率/%	232	212
硬度（邵氏 A）	70	76
撕裂强度/kN·m⁻¹	20	24
压缩永久变形①/%	57.3	61.3
150℃×70 h 老化后		
抗拉强度变化率/%	-9	-32
扯断伸长率变化率/%	3	19
硬度变化（邵氏 A）	2	1
20# 机油浸渍 150℃×70 h 后		
抗拉强度变化率/%	-15	-26
扯断伸长率变化率/%	32	29
硬度变化（邵氏 A）	-3	-6
质量变化率/%	1.7	1.0
体积变化率/%	5	3
150℃×24 h 过热水浸渍后		
抗拉强度变化率/%	-9	-13
扯断伸长率变化率/%	3	0
硬度变化（邵氏 A）	-8	-9
质量变化率/%	16.2	15.8
体积变化率/%	18	19
100℃×24 h 过热水浸渍后		
抗拉强度变化率/%	2	0
扯断伸长率变化率/%	9	13
硬度变化（邵氏 A）	-9	-8
质量变化率/%	11.0	10.1
体积变化率/%	15	9

注：配方其他组分为：防堵剂 D 2；四氧化三铅 2.5（100 份 ACM 的为 0）；高耐磨炭黑 50；硬脂酸 1.5；N，N′-二亚肉桂基-1，6-己二胺 2.5。

① B 型试样，压缩率 20%。

4.3.4　ACM/硅橡胶共混改性

硅橡胶具有优良的耐高、低温性能，特别是具有独特的“自润滑性”，所以对轴的摩擦小，用作油封可大大节约动力消耗；但其耐油性不佳。而丙烯酸酯橡胶则具有优良的耐高温、耐油性能，改善其耐寒性虽然可以通过调节分子结构中二单体比例，添加增塑剂等方法得到某种程度的解决，然而其耐热性、耐油性同时又会受到很大程度损失，耐热性、耐寒性和耐油性之间的平衡十分困难。将硅橡胶与丙烯酸酯橡胶并用，可使两者性能互补，得到兼具二者优良性能的油封材料。但由于丙烯酸酯橡胶是强极性橡胶，而硅橡胶是弱极性橡胶，两者相容性差；且硅橡胶采用过氧化物硫化体系，而丙烯酸酯橡胶一般采用非过氧化物硫化体系；所以，两者共混比较困难。过氧化物硫化体系丙烯酸酯橡胶的开发成功，使硅橡胶与丙烯酸酯橡胶并用成为可能；通过加入增溶剂，可解决硅橡胶、丙烯酸酯橡胶不易共混的难题。有研究表明，如果将耐寒性及耐热性极其优良的硅橡胶与 ACM 共混，便可得到既具有耐热性，又能显示硅橡胶的耐寒性的 ACM。

ACM/硅橡胶的硫化体系由有机过氧化物、促进剂和防焦剂组成。抗拉强度随防焦剂用量的增加而增大，因此防焦剂对获得较高抗拉强度十分必要。压缩永久变形等随防焦剂用量的增加而增大。当有机过氧化物和马来酰亚胺用量都增大至约 1.5 份时，压缩永久变形最小。表 4.3-54 为 ACM/硅橡胶，硅橡胶以及 ACM 等一些的胶料配方和硫化条件。表 4.3-55 为硅橡胶/ACM 硫化胶的性能。

表 4.3-54　ACM/硅橡胶，硅橡胶以及 ACM 等一些的胶料配方和硫化条件

配方	1	2	3	4	5	6
聚合物	100	100	100	100	100	100
硬脂酸			1	1	1	2
高耐磨炉黑（N330）			50	50	50	50
防老剂（Nocrac CD）			1		1	1
防老剂（Nodcrac 630F）				1		
有机过氧化物（Percadox 14/40）	1.5					
硫化助剂 PM（Vulnoc PM）	1.5					
防焦剂 NA（NoascorchN）	0.3					
有机过氧化物硫化剂（JC-8）		0.5				
硫化剂 AB（Vulnoc AB）			1.5	3	1.5	
硬脂酸钠				0.5		
硬脂酸钾				0.15		
硫黄						
胺类硫化剂（Diak 1）						1.25
促进剂 D						4
硫化条件						
平板硫化/℃×min	170×10	170×10	170×20	170×20	170×20	170×20
烘箱二段硫化/℃×min	175×4	175×4	175×4	175×4	175×4	175×4

注：配方 1 为硅橡胶与 ACM 共混胶，配方 2 为硅橡胶配方，3、4 为ACM低温型配方，5 为ACM标准型配方，6 为乙烯-丙烯酸酯弹性体配方。其中，硫化剂 AB 为苯甲酸胺，硅橡胶为JSR EH527 OU，配方 3、4、5 中的丙烯酸酯橡胶分布为 Nipol AR42、AR72和AR51，配方 6 中弹性体为Vamac-G，防老剂(Nocrac CD)为 4，4′-(α，α′-二甲基苯甲基）二苯胺，防老剂(Nodcrac 630F)为二芳基对苯二胺混合物，有机过氧化物(Percadox 14/40)为 1，4-双叔丁基过氧化异丙苯（含量40%，其余为$CaCO_3$），硫化助剂PM（Vulnoc PM)为N，N′-间亚苯基双马来酰亚胺，防焦剂NA（Noascorch N)为 N-亚硝基二苯胺，有机过氧化物硫化剂(JC-8)为 2，5-二甲基-2，5-双（叔丁基）己烷（含量 50%），胺类硫化剂(Diak 1)为氨基甲酸己二胺，促进剂 D 为二苯胍。

表 4.3-55 硅橡胶/ACM硫化胶的性能

性能	指标
相对密度	1.3
门尼黏度 $ML_{1+4}^{100℃}$	76
硫化胶	
100%定伸应力/MPa	3.6
抗拉强度/MPa	8.9
扯断伸长率/%	280
硬度（邵氏 A）	71
抗撕裂强度/（N/m）	23
压缩永久变形（150℃×70 h）/%	41

有结果表明，硅橡胶与 ACM 的共混既改善了 ACM 的耐热性和耐寒性，又提高了硅橡胶的耐油性。

有研究者用红外光谱研究了共混胶之间的化学作用，得出随着混炼温度的升高，胶料化学作用增强、相容性提高的结论。日本合成橡胶公司对 ACM/硅橡胶共混进行了混容性及共硫化的研究，开发了共混胶（简称 QA）。共混胶采用的硫化剂为 1，4-双叔丁基过氧化异丙苯，助硫化剂为 *N*，*N*-间亚苯基双马来酰亚胺。QA 胶性能见表 4.3-56。由表 4.3-56 可以看出，共混胶耐寒性和耐热性均得到较大提高，且对油浸泡稳定性好，并随时间的延长愈显出良好的耐油性、综合性能优良。该共混胶是迄今为止性能价格比最佳的材料，其在汽车制造中的适用部件达 12 种之多，且使用范围和用量将日趋增大，如可制造汽车油封、O 形圈、垫圈及胶管等。

表 4.3-56 ACM/硅橡胶共混胶料的性能

项目	QA	ACM	硅橡胶
抗拉强度/MPa	8.9	12.3	7.1
扯断伸长率/%	280	260	200
硬度（邵氏 A）	71	68	72
脆性温度/℃	-43	-27	< -70
150℃×70 h 老化后			
抗拉强度变化率/%	-9	31	-2
扯断伸长率变化率/%	-31	-69	-33
硬度变化（邵氏 A）	7	2.5	3
SF 机油浸渍后 150℃×500 h			
抗拉强度变化率/%	-18	-6	-12
扯断伸长率变化率/%	-9	-20	-16
硬度变化（邵氏 A）	-8	-7	-12
体积变化率/%	10.3	6	19

5.3.5 ACM/氟橡胶（FKM）共混改性

FKM 极性高、带有完全饱和链结构的材料，具有优异的耐热老化性、耐油性，耐高温性能，可在 250℃下长期使用，但其耐汽车发动机油（含极性添加剂胺化合物）不如 ACM，成本远高于 ACM。ACM/PKM 共混可以克服各自缺点，得到性能介于 ACM 和 FKM 之间的新型耐热、耐油材料，且可降低成本。通常，并用胶能否得以实际应用取决于这两种橡胶能否成功地进行共硫化。要使并用胶成功地进行共硫化，必须满足：两种橡胶的极性不能相差很大；要求两个并用相具有近似相等的硫化速度。只有两种橡胶的极性不能相差很大，促进剂才能均匀地分散在两个组分中，而不致产生仅向极性较强的相中扩散的倾向。如果两并用相的硫化速度相差太大，快速硫化相中所含的促进剂将较快地消耗掉，接着就会通过扩散而从硫化较慢的相中吸取部分促进剂。从这些基本要求来看，ACM 与 FKM 之间是能够实现共硫化的。FKM 常用的硫化剂是 *N*，*N*-二亚肉桂基-1，6-己二胺，它也是 ACM 的有效硫化剂。

日本 GAMEX 公司开发了这类共混胶（商品名 FAE-123）。该共混胶耐热性符合汽车用橡胶材料 F 级（ACM 为 D 级），耐候性优良，成本低，加工性能相当于 SR。

之后 Mitsuru Kishine 等又开发了新的 ACM/FKM 共混胶（简称 AG），并与 ACM 和 FKM 胶料性能进行了比较（表 4.3-57），其耐热性和压缩永久变形优于 ACM，耐低温性能和耐油性能优于 FKM，成本介于两者之间，并且胶料加工性能好，工艺安全，可在要求耐发动机油、耐寒同时又要求低成本的领域中应用，如汽车工业或其他工业领域中密封制品（O 形圈、垫片、密封件等）、挤出制品（轴套、胶管）及提升阀座、隔膜、胶辊、胶带、电线表皮等。张军等也对此类共混胶进行了研究，结果表明共混胶料具有良好的综合性能且成本低于 FKM。

表 4.3-57 AG 系列胶的性能

项目	QA	ACM	硅橡胶
100%定伸应力/MPa	3.9	3.6	2.7
抗拉强度/MPa	9.4	8.9	11.8
扯断伸长率/%	260	240	440
硬度（邵氏 A）	74	71	77
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.45	1.36	1.46
IRM903 油浸渍 150℃×48 h 后			
体积变化率/%	32	40	8
Mobile 1 油浸渍 150℃×168 h 后			
抗拉强度变化率/%	-9	-28	2
扯断伸长率变化率/%	-29	-35	-16
硬度变化（邵氏 A）	-12	-12	-6
体积变化率/%	13	16	4

吉静等在研究 ACM/FKM 并用时，采用以下配方为：ACM，FKM；*N*，*N*-二亚肉桂基-1，6-己二胺 3.5；氧化镁；硬脂酸；HAF 30；SRF 22；环氧树脂 E-44 3。所得到的并用胶的力学性能和耐热性见表 4.3-58。

表 4.3-58 ACM/FKM 并用比对并用硫化胶力学性能和耐热性能的影响

项目	ACM/FKM 并用比				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
抗拉强度/MPa	11.7	13.2	14.9	15.9	15.8
拉伸伸长率/%	160	120	114	110	109
扯断永久变形/%	8	6	4	3.5	3.4
硬度(邵氏 A)	65	86	89	91	94
150℃×24 h 热老化后					
抗拉强度/MPa	11.0	13.0	14.4	15.6	15.6



续表 4.3-58

项目	ACM/FKM 并用比				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
拉伸伸长率/%	144	100	94	96	108
扯断永久变形/%	6	4	4	4	4
硬度(邵氏 A)	68	89	90	92	94
150℃×24 h 热老化后					
抗拉强度/MPa	10.4	12.7	15.3	15.9	15.8
拉伸伸长率/%	100	92	90	96	108
扯断永久变形/%	6	4	4	4	4
硬度（邵氏 A）	70	90	92	93	94

注：硫化条件：170℃×20 min

4.4 助剂与制品配方

4.4.1 补强剂

ACM不宜使用酸性补强填充剂，如槽法炭黑、气相法白炭黑等，必须使用中性或偏碱性填充剂。常用的炭黑有高耐磨炭黑、快压出炉黑、半补强炭黑和喷雾炭黑等，其中高耐磨炭黑和快压出炉黑的补强效果较好，胶料硬度较高，但回弹性较差，压缩永久变形较大。半补强和喷雾炭黑补强效果稍差，但胶料的回弹性较好，压缩永久变形小。可以将不同品种的炭黑配合使用，以调节胶料的性能指标。浅色制品可用中性或偏碱性的沉淀法白炭黑、绢英粉、碳酸钙、滑石粉、陶土和硅藻土等作为填充剂，其中白炭黑的补强效果较好，其余品种均较差，一般只起惰性填料的作用。在使用白炭黑时，应重视白炭黑的酸碱度和不同微观结构对胶料性能造成的重大差异，这是浅色胶料难配合的最主要原因。白炭黑是无机物，与橡胶在结构及形态方面差异较大，致使白炭黑与ACM在成形后不易牢固地结合在一起，因而补强效果不好。为了克服这一问题，可以加入硅烷偶联剂以提高界面的结合强度。常用的硅烷偶联剂有KH-550等，用量一般为0.5~3.0份。随着硅烷偶联剂用量的增大，胶料的强度和硬度增大，扯断伸长率和回弹性降低。用硅烷偶联剂处理白炭黑时，应注意分散均匀，最简便的方法是将硅烷偶联剂加入白炭黑中迅速搅拌，然后装入塑料袋中密封（或直接在袋中混合），利用硅烷偶联剂与白炭黑作用时放出的热使其挥发扩散而达到均匀的目的。密闭存放24 h后再使用较为合适。在配制彩色胶料时，应选择中性或偏碱性的颜料。酸性颜料易与硫化剂发生作用而失效，同时对硫化效果有不良影响。ACM的硫化温度为180℃甚至更高，有些有机颜料在如此高温下易分解，因而不宜使用。常用的颜料有铁红、铁黄、群青和酞菁蓝等。为了增强胶料的耐磨性，可加入石墨粉、二硫化钼、碳纤维等润滑性填料。其中碳纤维用量为5~10份时还可起到提高胶料抗拉强度和耐热老化性的作用，但应用成本较高。石墨用量为5~30份，用量过大将影响胶料与骨架材料的黏合性。二硫化钼用量为1~5份，用量过大将对硫化产生不利影响。炭黑补强胶料的性能明显优于白色填料，有些用户忽视了这一特点，较多地配制彩色胶料，这是不可取的。但白色配合是未来的发展趋势，应引起国内厂家的重视。

4.4.2 硫化体系

因合成ACM时选用的硫化点单体不同而需要不同的硫化体系进行交联。选择适用的硫化体系是保证胶料充分硫化的前提条件。目前，在国内市场上销售的ACM大多数为活性氯型产品，环氧型产品很少。活性氯型产品可以取消二次硫化，关键是硫化体系和硫化条件的选择。活性氯型ACM可用多种硫化体系硫化，常用的有以下几种。

皂/硫黄并用硫化体系。皂/硫黄并用硫化体系的特点是工艺性能较好，硫化速度较快，胶料的贮存稳定性较好，对模具的腐蚀性较小。但胶料的热老化性稍差，压缩永久变形较大。常用的皂有硬脂酸钠、硬脂酸钾和油酸钠。

N，*N*′-二（亚肉桂基-1，6-己二胺）硫化体系。该体系的硫化胶的热老化性好，压缩永久变形小，但工艺性能稍差，有时稍有粘模现象，混炼胶贮存期较短，对模具的腐蚀性较大，且一段硫化程度不高，一般需经二段硫化。

TCY（1，3，5-三巯基-2，4，6-均三嗪，或称三聚硫氰酸）硫化体系。该硫化体系硫化速度快，可以取消二段硫化。硫化胶热老化性好，压缩永久变形小，工艺性能一般，但对模具的腐蚀性较大，混炼胶的贮存时间短，易焦烧。这种硫化剂的使用效果受其质量影响很大，对于纯度不高的产品即使增大其用量，使用效果仍很差，因此，使用时一定要注意。

以上3种硫化体系各有特色，应根据实际应用情况选用。目前国内应用较为普遍的是皂/硫黄并用硫化体系。*N*，*N*′-二（亚肉桂基-1，6-己二胺）硫化体系可用于ACM/氟橡胶并用的配方。TCY硫化体系可用于ACM/NBR并用的配方。与氯醚橡胶并用的胶料可用促进剂NA-22硫化。选择过氧化物作硫化剂是针对早期氯型或环氧型ACM，对活性氯型ACM不适用，硫化效果较差。

根据胶料的耐温要求选择适用的防老剂是保证胶料获得良好的老化性能的重要条件。ACM本身具有良好的耐热老化性，不添加防老剂即可使用，但如果制品需要长期在高温条件下使用，还应添加防老剂。适用于ACM的防老剂要求在高温下不易挥发，在油中不易被抽出。美国和日本均开发有适合ACM的防老剂，如美国的Naugard 445和日本的Nocrac 630F。以前，国内缺少适合ACM使用的专用防老剂。除少量使用防老剂445进行试验外，工业上应用较多的是防老剂D，BLE和4010等。这些防老剂在150℃条件下具有良好的防老化作用。但当温度达到175℃时，防老化作用明显下降，造成胶料的耐高温老化性差。为了弥补国内防老剂的不足，四川遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂生产了适合ACM在高温条件下使用的专用防老剂TK100。该防老剂适用于不同耐寒等级和不同硫化体系的活性氯型ACM，适用温度为150~200℃。

4.4.3 加工助剂和功能性助剂

为了减轻胶料混炼时粘辊和硫化时粘模的现象，可在胶料中加入1~3份甲基硅油或石蜡，添加胶易素、模得丽等也有此功效，但用量过高可能干扰硫化。为了减轻胶料对模具的腐蚀性，可加入少量氧化物吸酸，如氧化镁等。为了克服酸性白炭黑对硫化的不利影响，可加入二乙醇胺等中和，或用活化剂对白炭黑进行处理。加入增塑剂TP-95等可降低胶料的脆性温度，以改善胶料的低温性能，但胶料的强度降低。胶料的硬度可用聚酯类增塑剂调节，常用的有QS-1（上海橡胶制品研究所产品）等。ACM制品需在高温及油中长期工作，因此一定要考虑助剂的适应性。

4.4.4 其他配合剂

丙烯酸酯橡胶是非结晶性聚合物，因此从本质上讲就存在着抗拉强度和伸长率等特性稍差的问题。其耐热级的抗拉强度可达15~16 MPa，但耐寒级和超耐寒级的抗拉强度因分子组成变化而降低，分别为12~13 MPa和10~11 MPa。作为改善聚合物性能的方法，有通过高门尼化提高分子量的方法，耐热级为P-ML50，耐寒品级为40~30，随着耐寒成分增加，聚合物门尼值基本上难以提高，对于超耐寒品级为30以下。

丙烯酸酯橡胶硫化胶的耐热性受聚合物骨架组成单体、



交联点单体种类和交联剂种类的影响很大。耐热硬化老化是丙烯酸酯橡胶耐热性的指标，因此选择皂/硫黄硫化体系较适宜。含该硫化体系硫化胶在热老化初期表现为软化，在长期耐热老化试验中性能良好。此外，关于防老剂的选择，主要考虑防止热硬化老化，因此最好是选用有软化作用的防老剂 445［4，4'-双（4，2，2'二甲基苄基）二苯胺］。丙烯酸酯橡胶制品一般用于高温环境，因此增塑剂用量不宜太多，而且要进行选择，以免影响耐热性。

从提高耐寒性和加工性能方面考虑，实用配方有时添加少量增塑剂，但对增塑剂的品种必须进行选择，以便兼顾硫化制品的耐寒与耐油性能。对于加工性能的改善（降低粘度），从耐热性考虑最好是使用己二酸类聚酯增塑剂（如 Polycizer，W-320），而从耐寒性考虑使用聚醚类增塑剂（如 ADK cizer RS-700、RS-735）可获得良好性能。表 4.3-59 为增塑剂对丙烯酸酯橡胶硫化胶耐寒性的影响。

表 4.3-59　增塑剂对耐寒性的影响

配方	1	2	3	4
丙烯酸酯橡胶（Nipol AR74）	100	100	100	100
硬脂酸	1	1	1	1
Greg G-8205	2	2	2	2
快压出炉黑	60			
高耐磨炉黑		75	80	85
增塑剂 ADK cizer RS-73		5	10	15
防老剂 445	2	2	2	2
硬脂酸钠	3	2.5	2.5	2.5
硬脂酸钾	0.5	0.4	0.4	0.4
硫黄	0.3	0.25	0.25	0.25
耐寒性（脆性温度）/℃	－35	－37	－40	－42
耐油性(JIS No.3 油，150℃×70 h) 体积变化率/%	＋30	＋26	＋23	＋20

市售丙烯酸酯橡胶品种对于JIS No.3油的体积膨胀率，按组成不同约为15%～30%。对于要求耐油性制品，以丙烯酸乙酯（EA）为基体的标准级的耐油性较好（体积膨胀率小），通过与耐寒性品级并用及添加增塑剂基本可以调节膨胀率。表 4.3-60 为不同品级丙烯酸酯橡胶的耐油性比较。

表 4.3-60　不同品级丙烯酸酯橡胶的耐油性

丙烯酸酯橡胶品级（Nipol）	AR71	AR72LS	AR71LS	AR74
增塑剂 ADK cizer RS-700	无	无	10（份）	无
耐油性（JIS No.3 油，150℃×70 h） 体积变化率/%	＋13	＋21	＋16	＋29
耐油性（机油，150℃×70 h） 体积变化率/%	＋2	＋5	0	＋7

注：配方：MAF（快压出炉黑）60 份的标准配方。

从某种意义上讲，压缩永久变形基本上取决于聚合物本身和硫化体系。但是，对于低压缩永久变形的配方设计，选用氯系丙烯酸酯橡胶和采用 ZISNET F 硫化，以及选用环氧系丙烯酸酯橡胶和采用 ZEONET 硫化，均可设计出压缩永久变形值低于 20% 的良好配方。关于填充剂的选择，选用快压出炉黑可获得低压缩永久变形值。表 4.3-61 为代表性低压缩永久变形丙烯酸酯橡胶制品的配方。

表 4.3-61　低压缩永久变形配方

试样编号	1	2	3
丙烯酸酯橡胶 硫化体系	AR72LS 皂/硫黄	AR72LF ZISNET F	AR53 ZEONET
压缩永久变形(150℃×70 h)/%			
一次硫化（150℃×20 min）	41	27	26
二次硫化（150℃×4 h）	35	17	18

注：配方：添加 60 份高耐磨炉黑标准配方。

丙烯酸酯橡胶的耐臭氧性基本上不成问题，硫化胶在静态、动态、复合动态臭氧试验条件下，经过 1 000 h 仍能显示足够的物理性能。

丙烯酸酯橡胶的耐水性一般较差，不宜用于与水接触的制品。该种橡胶的耐水性基本取决于硫化体系；氯系丙烯酸酯橡胶的皂/硫黄硫化体系硫化胶，100℃×70 h 的水中体积膨胀率约 30%～40%，ZISNET F 硫化体系硫化胶砌体积膨胀率约 10%，环氧系丙烯酸酯橡胶硫化胶约 5%，耐水性差异很大。表 4.3-62 为几种代表性丙烯酸酯橡胶的耐水性。

表 4.3-62　几种代表性丙烯酸酯橡胶的耐水性

试样编号	1	2	3	4
丙烯酸酯橡胶牌号 硫化体系	AR42W 苯甲酸铵	AR72LS 皂/硫黄	AR72LF AISNET	AR53 ZEONET
耐水性（100℃×70 h） 体积变化率/%	6.6	36.9	13.3	9.9

注：配方为添加 60 份 MAF（快压出炉黑）的标准配方。

表 4.3-63 为 AR51 和 AR71 丙烯酸酯橡胶的海绵胶配方。胶料的硫化速度与发泡速度的平衡主要是靠经验，而牌号为 AR51 的丙烯酸酯橡胶采用苯甲酸铵（硫化剂 AB）硫化体系可制得均匀发泡橡胶。

表 4.3-63　AR51 品级丙烯酸酯橡胶海绵胶配方设计

配方	质量份
Nipol AR51	100
硬脂酸	1
半补强炉黑	30
低结构半补强炉黑	30
防老剂 445①	1
增塑剂 Polycizer W-320②	10
发泡剂	8
尿素（助发泡剂）	8
苯甲酸铵（硫化剂）	1.5
海绵胶硬度（二次硫化：150℃×1 h）	
一次硫化	
140℃×20 min	27
150℃×15 min	22
140℃×20 min	23
密度（二次硫化：150℃×1 h）	
一次硫化	
140℃×20 min	0.71
150℃×15 min	0.16
140℃×20 min	0.16

① 4，4'-双（4，2，2-二甲基苄基）二苯胺。
② 己二酸类聚酯。



4.5　牌号

表 4.3-64 为市售按耐油性、耐寒性分类的丙烯酸酯橡胶。关于丙烯酸酯橡胶的生产厂家，日本有瑞翁公司、日本石油化学公司、东亚涂料公司、日本合成橡胶公司以及专门生产乙烯类丙烯酸酯橡胶的电化学公司；美国有 ZC-USA 公司；欧洲有 ENI 化学公司。此外，杜邦公司的产品 Vamac（乙烯类）大都在美国使用，日本也部分使用。生产的 ACM 牌号有 50 多种。各公司的丙烯酸酯橡胶的标准级（脆性温度 - 12℃）、耐寒级［脆性温度（ - 24℃）、超耐寒级（脆性温度 - 35℃）］的性能和耐油与耐寒性基本接近。

表 4.3-64　市售丙烯酸酯橡胶（含乙烯类）分类

交联点	交联点单体	耐寒性/℃	生产厂家及商品牌号								
			日本瑞翁	日本石油化学 NOK	东亚涂料	日本合成橡胶	日本电化学	ACC	NZ USA	ENI	杜邦
			Nipol	Noxtite	Toaacron	JSR	Denka	Cyanacryl	Ⅱ year	Elaprim	Vamac
氯基	2-氯乙基乙烯基醚(CEVE)	- 10									
		- 20									
		- 30		A-1035							
		- 40		PA-212							
活性氯基	氯乙基醋酸乙烯（VAC）环氯环氯醋酸酯（CCA）	- 10	AR71	PA-401	AR-801			RLC 35#，40#			
		- 20		PA-402	AR-840						
		- 30	AR72 AR72LS AR72LF	PA-403							
		- 40	AR74	PA-404	AR-860						
环氧基	丙烯基缩水甘油醚（AGE）甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）	- 10	AR31，51	A-5098 PA-301	AR-601		ER-4200 ER-5300				
		- 20	AR32，42 AR63	PAZ-302			ER4300 ER3400				
		- 30		PA-312	AR-750						
		- 40	AR54	PA-303	AR-760		ER-8401				
不饱和基	亚乙基降冰片烯（ENB）	- 10									
		- 20			AR - 101						
		- 30			AR - 201						
		- 40									
其他	羧基等	- 10		PA-501					4051 4052	AR-153 AR-152	
		- 20		PA-502						AR-155	Vamac G
		- 30							4053 4054	AR-156 AR-157	Vamac ⅡG B-124
		- 40									B-123

5　氯醚橡胶（CO）

氯醚橡胶（CO）是含氯聚醚橡胶的简称，指侧链上含有氯甲基的聚醚型橡胶，过去习惯上称作氯醇橡胶，也有人称之为环氧氯丙烷橡胶。氯醚橡胶可耐高低温（ - 65 ~ 100℃）、耐油、耐臭氧及天候老化、气密性很好且回弹性与天然橡胶相近，是制取冷冻机密封件和胶管、高速印刷辊和无内胎轮胎气密层的理想胶料。

氯醚橡胶所用的单体有环氧氯丙烷和环氧乙烷，都是含环氧基的环状醚，性质活泼，很容易进行开环聚合。其制备一般采用溶液聚合法，以三乙基铝作为主催化剂，并辅以其他助催化剂。因此可以认为，氯醚橡胶由聚合物、稳定剂及催化剂残渣组成，不像 NBR 等乳液聚合物那样含有乳化剂，是纯度比较高的聚合物。但和 BR 等相比，由于催化剂用量较多，因此灰分（主要是氧化铝）的质量分数稍大。

根据聚合方式的不同，氯醚橡胶可分为均聚型和共聚型两种，前者是由环氧氯丙烷单独聚合而成，常用CHR表示，ASTM命名为CO；后者通常是由环氧氯丙烷和环氧乙烷共聚而成，借用CHC表示，ASTM命名为ECO；或由环氧氯丙烷-环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚三元共聚而成的不饱和聚合物，ASTM命名为GCO。CO一般以分子链化学组成为基础进行胶种分类并确定其代号，英文大写字母 O 表示聚合链中含有氧。CO 在胶种代号后，依次附缀表示主要特征的数字和序号，主要特征与序号均以 4 位阿拉伯数字表示。当胶种代号前字母为 G 时，为不饱和型，前两位阿拉伯数字表示该胶种所含的不饱和单体链节的质量分数；若无 G，则表示其氯质量分数。第 3 位数字表示聚合物化学组成中含有不同单体的数目，第 4 位为序号，用以表示同一胶种的差异。

1964 年，Goodrich化学公司在俄亥俄州的半工业化装置生产并销售了均聚氯醚橡胶和共聚氯醚橡胶。前者商品名为“Hydrin 100”；后者商品名为“Hydrin 200”。随后，从 1969 年至 1970 年 Goodrich公司的氯醚橡胶的生产能力增加至 4 000 t左右。同时，美国的Hercules公司在密西西比州生产能力为4 500 t 的工厂，于 1970 年也开始生产出商品为



"Herclo H"的均聚氯醚橡胶和商品名为"Herclor C"的共聚氯醚橡胶。均聚氯醚橡胶（以下简称CHR或CO）的耐油、耐热、耐候、耐气透性能优异，而共聚氯醚橡胶（以下简称CHC或ECO）的耐油、耐寒、耐热性能优异。

与其他橡胶一样，生产氯醚橡胶制品时必须进行硫化，常用的硫化体系有多胺类如己二胺甲酸盐、硫脲类如亚乙基硫脲和三巯醇基均三嗪等。由于橡胶分子中存在活性氯原子，易腐蚀模具、混炼胶容易焦烧，所用硫化体系均需要添加酸吸收剂，且需高能耗的二次硫化才能获得综合物性好的制品。此外用二胺或硫脲硫化的形成的—C—N—或—C—S—共价交联键不具热可逆特性，导致它和大多数橡胶硫化一样，加工工序多、产效低和边角料难以回收利用等缺点。为了更好地利用氯醚胶的多种优良特性，并消除以上的加工硫化弊端，近年来曾提出用环氧化物（环氧丙烷或环氧氯丙烷）与苯乙烯进行嵌段共聚或使苯乙烯在均聚氯醚胶上接枝来制取耐老化的热塑性弹性体（TPE）。有研究者提出，利用环戊二烯（DCP）和双环戊二烯（DCPD）之间的热可逆Dies-Alder反应，将DCPD引作线型聚合物的交联键，由于DCPD环在高温下（>155℃）可解二聚形成CPD，使交联聚合物重新具备热塑性，据此来制备热可逆共价交联的TPE。并以直接反应法（氯醚橡胶与环戊二烯钠反应）、离子共聚交联法（环氧氯丙烷、环氧乙烷与双环戊二烯二按酸缩水甘油酯共聚）制得了热可逆共价交联的CER-TPE。

我国目前共有四种牌号产品：P型氯醚橡胶，为均聚氯醚胶；P型氯醚二元共聚胶，为二元共聚氯醚胶；P型氯醚三元共聚胶，为三元共聚氯醚胶；H型氯醚二元共聚胶，为二元共聚氯醚胶。其中P型、H型中的P和H代表反应体系，P为磷体系，H为水体系。

5.1 性能

氯醚橡胶生胶呈白色或略带微黄色，易溶于四氢呋喃、三氯甲烷、环己酮，能溶于苯、甲苯、乙酸乙酯、丙酮，难溶于甲醇、乙醇、乙醚等中。该胶的耐油、耐溶剂、耐酸、耐碱、耐天候性良好，耐臭氧性优异，耐气体渗透性突出，是所有胶种中最低的。其减震性能、耐高低温性能也好，均聚胶可在120℃下长期工作，共聚胶的耐低温性可达-55℃。它还具有优良的黏合性和加工性能。

氯醚橡胶分均聚型和共聚型两种。从结构式看，两类氯醚橡胶的主链都含有醚键，侧链含有氯甲基，为饱和脂肪族聚醚。这种特有的化学结构决定了其许多特殊的性能。主链的醚键使之具有良好的耐热老化性和耐臭氧性；极性侧基氯甲基使之具有优异的耐油性和耐透气性。但是，这两种结构单元对耐寒性起着不同的作用，即醚键的存在赋予聚合物低温屈挠性，而氯甲基的内聚力却起着损害低温性能的作用。因此，以两者等量组成的均聚物的低温性能并不理想，仅相当于高丙烯腈NBR。而共聚型CO由于是与环氧乙烷共聚，醚键的数量约为氯甲基的两倍，因此具有较好的低温性能。为改进其耐热性，可在其侧基上导入含有双键的烯丙基缩水甘油醚，制成不饱和聚合物。该聚合物可用硫黄硫化，并可与其他二烯烃橡胶并用。均聚氯醚橡胶的耐热性、耐油、耐候、耐透气性优异，但其耐寒性能差，因此，由环氧氯丙烷与环氧乙烷共聚的氯醚橡胶得到广泛应用。CHR和CHC的主链都含醚键，在长期热老化条件下会出现软化型老化状态，因此要改善耐热性可使用侧链含不饱和基的烯丙基缩水甘油醚（简称AGB）的不饱和型氯醚橡胶，不饱和型氯醚橡胶的耐臭氧性显著提高。其不饱和基可用硫黄硫化，它也可与二烯类橡胶并用。共聚氯醚橡胶耐油、耐寒，耐候、耐热性优异。此外，这两种氯醚橡胶与塑料的并用性能也很优异。以下分别简要介绍氯醚橡胶的各种性能。

耐热性。均聚和共聚氯醚橡胶的耐热老化性能，在很大程度上受聚合物组成和以硫化剂为主的配合剂的影响。耐寒性好的共聚氯醚橡胶，其耐热老化性能要比均聚氯醚橡胶差一些。此外，主链含醚键的氯醚橡胶特别是共聚氯醚橡胶显示软化型老化状态，与丁腈橡胶和丙烯酸酯橡胶所表现的老化行为明显不同，而含有不饱和键的氯醚橡胶的软化老化现象得到抑制。共聚氯醚橡胶（CHC）的耐热性介于丁腈橡胶（NBR）和丙烯酸酯橡胶（ACM）之间，耐热程度与氯磺化聚乙烯（CSM）大致相同。均聚型CO的使用温度可高达100~150℃，比共聚型约高10~20℃。CO的耐热性受硫化体系影响较大，以促进剂NA-22/四氧化三铅并用体系的耐热性最好。另外，加入壬二酸、癸二酸等脂肪族多元酸，也能够改进耐热性。为减少老化软化现象，还可以并用少量的NBR。

均聚氯醚橡胶耐热性优异的配方如表4.3-65所示。由该配方制作的硫化胶，经过150℃×50 d热老化几乎不出现软化现象，可见均聚氯醚橡胶使用温度要比共聚氯醚橡胶高。

表4.3-65 均聚氯醚橡胶耐热配方

配合材料	用量/份
均聚氯醚橡胶	100
硬脂酸锡	2
快压出炉黑	40
防老剂NBC	0.5
防老剂D	1
防老剂MB	2
氧化镁	5
己二铵氨基甲酸盐	1

硫化条件：155℃×30 min（150℃×16 h热处理）

耐油性与耐寒性。耐油性好的橡胶一般耐寒性差。为此，在评价耐油性好的橡胶时，通常用耐油性与耐寒性的平衡作判断。聚合物的耐寒性取决于主链和侧链分子的运动性，而其耐油性则决定于油与油、油与橡胶、橡胶与橡胶凝聚力的平衡。因此，橡胶的耐油性与耐寒性胶有着密切的关系，而且胶种之间存在一定差异。对于主链为碳-碳结构的场合，在工业性的原料中，丁二烯/丙烯腈共聚体橡胶的耐油性最好。因此，要使氯醚橡胶的耐油、耐寒性平衡，就需要耐油、耐寒性平衡更为优异的主链，以聚醚为主链的氯醚橡胶，其耐热、耐寒性的平衡要比主链为碳-碳结构的二烯类和烯烃类橡胶优异很多。均聚氯醚橡胶的主链虽然含有聚醚，但侧链的氯甲基的耐油、耐寒性却比腈基差，因此，其耐油性、耐寒性的平衡与丁腈橡胶类似。共聚氯醚橡胶含氯甲基少，因此其耐油性、耐寒性的平衡要比以往二烯类和烯烃类橡胶优异得多。增加共聚氯醚橡胶的环氧乙烷的共聚比率，不但可以不降低耐油性反而能进一步提高耐寒性。一般地，共聚氯醚橡胶的耐寒性要比与其同等耐油性的丁腈橡胶高20℃。表4.3-66为不同橡胶耐油性。

表4.3-66 不同橡胶耐油性的比较

胶种	耐寒性/℃				
	T_2	T_5	T_{10}	T_{110}	T
均聚氯醚橡胶	-13	-20	-20	-28	-26.5
共聚氯醚橡胶	-32	-40	-40	-46	-45.5
丁腈橡胶 Hycar 1000×132	+7	-5	-6.5	-11.5	-12

续表 4.3-66

胶种	耐寒性/℃				
	T_2	T_5	T_{10}	T_{110}	T
丁腈橡胶 Hycar 1031	-5	-11.5	-13.5	-20	-18.5
丁腈橡胶 Hycar 1032	-10	-21	-23	-29	-29
丁腈橡胶 Hycar 1033	-13.5	-24.5	-26.5	-31	-31
丁腈橡胶 Hycar 4041	+2	-5.5	-8.5	-17	-5
丁腈橡胶 Hycar 4042	-2.5	-15.5	-21	-29	-28

注：基本配方：橡胶 100；炭黑 40。

耐臭氧性。均聚型和共聚型 CO 已具有很好的耐臭氧性，只有在高臭氧质量分数、高伸长的试验条件下才能见到臭氧龟裂现象。在臭氧与有机物的反应中，与碳-碳双键的反应非常快，其次与硫、氮、氧等也进行反应，而与烷基等的反应性很小。因此，大气中只要含有微量臭氧，就可使主链含双键的聚合物产生急剧龟裂，而主链含醚和硫酸的聚合物则几乎不产生臭氧龟裂。此外，含饱和 C—C 键的聚合物完全不产生臭氧龟裂。因此，共聚氯醚橡胶的耐臭氧性优于二烯类橡胶，而较烯烃类橡胶差。在制品的实际使用中，均聚和共聚氯醚橡胶的耐臭氧性较好，但在高臭氧浓度、高伸长的试验条件下仍会产生臭氧龟裂。有研究表明，二硫代酸镍类防老剂对抗臭氧作用效果较好，但考虑到制品与汽油、油类等物质接触使用的条件，这些防老剂的效果受到一定影响。值得注意的是，侧链引入不饱和基型材料的耐臭氧性的可靠性更高，表 4.3-67 为均聚氯醚橡胶（CHR）与含烯丙基缩水甘油醚均聚氯醚橡胶（CHR-AGE）的耐臭氧老化性。表 4.3-68 为共聚氯醚橡胶（CHC）与含烯丙基缩水甘油醚共聚氯醚橡胶（CHC-AGE）的耐臭氧老化性。

二烯类橡胶往往与耐臭氧性优异的橡胶如丁苯橡胶并用三元乙丙橡胶等并用。在改善丁腈橡胶的耐臭氧性时，必须

表 4.3-67　CHR 与 CHR-AGE 耐臭氧老化性能

胶种		CHR	CHR-AGE
臭氧老化（80×10^{-8}，40℃）			
伸长率	老化日数		
20%	10	无变化	无变化
20%	30	A-1	无变化
40%	10	B-2	无变化
40%	30	B-3	无变化
60%	10	C-3	无变化
60%	30	C-3	无变化

注：CHR 配方：Herclor H 100；硬脂酸 1；快压出炉黑 40；铅丹 5；促进剂 NA-22 1.5；防老剂 124 1。CHR-AGE 配方：セクロン1 100:100；硬脂酸 1；快压出炉黑 40；铅丹 8；促进剂 NA-22 1.2。

表 4.3-68　CHC 与 CHC-AGE 耐臭氧老化性能

胶种	CHC	CHC-AGE
动态臭氧老化试验		
老化日数		
1 日	无变化	无变化
2 日	无变化	无变化
31 日	无变化	无变化
4 日	B-2	无变化
7 日	断痕	无变化
30 日		无变化

注：CHC 配方：Herclor C-110 100；硬脂酸 2；快压出炉黑 40；氧化镁 3；碳酸钙 5；促进剂 2，4，6-三硫醇基-S-三嗪 1.0；防老剂 NBC 1.0；防焦剂 CTP 1.0。CHC-AGE 配方：只将聚合物换为セクロン3 100。硫化条件：一次硫化 155℃ × 30 min；二次硫化 150℃ × 5 h。

并用耐臭氧性优异、耐油性与其同等或以上，而且可得到良好硫化物性的聚合物。作为这一类聚合物，氯醚橡胶最为适宜，通过与氯醚橡胶并用可制得耐油性优异、耐臭氧性良好的橡胶制品。当然，丁腈橡胶并用聚氯乙烯也可获得良好的耐臭氧性，但动态耐臭氧性差；而丁腈橡胶与氯醚橡胶并用，则其硫化胶的动态耐臭氧性也很优异。

耐透气性。均聚氯醚橡胶耐透气性优异，它要比具有代表耐透气性的丁基橡胶还要好约三倍，即其透气量约为丁基橡胶的 1/3。氯醚橡胶透气性与丁腈橡胶、丁基橡胶的比较见表 4.3-69 所示。根据氯醚橡胶的这一特性，近年来一直研究将其用于制作无内胎轮胎的气密层和各种输送气体的胶管。此外，氯醚橡胶对汽油等的透过性也比同等耐油性的丁腈橡胶小，对液化石油气（LPG）等的透气量也很小。共聚氯醚橡胶的耐透气则与丁腈橡胶相当。现将各种橡胶的透气性列于表 4.3-70。

表 4.3-69　氯醚橡胶与丁腈橡胶和丁基橡胶的透气性

聚合物（100 份）	炭黑/份	透气性（空气）$/10^{-15}$ $cm^2\cdot(Pa\cdot s)^{-1}$
均聚氯醚橡胶	29.4	12.83
共聚氯醚橡胶	31.5	59.21
丁腈橡胶 Hycar 4021	36.7	276.33
丁腈橡胶 Hycar 4042	36.7	434.24
丁腈橡胶 Hycar 1041	40.0	38.49
丁腈橡胶 Hycar 1042	40.8	74.02
丁腈橡胶 Hycar 1043	41.2	108.56
丁基橡胶	44.0	47.37

表 4.3-70　各种橡胶的透气性　9.869×10^{-14} $cm^2\cdot(Pa\cdot s)^{-1}$

橡胶	温度/℃	He	H_2	O_2	N_2	A	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_6	C_3H_8	环 C_3H_8
天然橡胶	25	23.7	37.4	17.7	6.12	9.7	99.6	22	77.5			192
	50	52.3	90.8	47	19.4		22.1	64	195	145	250	473
乳聚顺丁橡胶	25		32	14.5	4.9		105					
	50		77	36	14.5		200					
丁苯橡胶	25	17.5	30.5	13	4.8	12	94	16				



续表 4.3-70

橡胶	温度/℃	He	H_2	O_2	N_2	A	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_6	C_3H_8	环 C_3H_8
丁苯橡胶	50	42	74	34.5	14.5		195	43				
丁腈橡胶-27	25	9.32	12.1	2.94	0.81		23.5		18.9			
	50	23.4	33.7	10.5	3.58		67.9		68.3			59.3
丁腈橡胶-39	25	5.2	5.42	0.73	0.179		5.67					
	50	14.2	17.0	3.50	1.08		22.4					
氯丁橡胶 G 型	25		10.3	3.0	0.89	2.9	19.5	2.5				
	50		29.5	10.1	8.55		56.5	9.8				
丁基橡胶	25	6.4	5.5	0.99	0.247		3.94	0.6	1.28			
	50	17.3	17.2	4.03	1.27		14.3	3.2	5.82			
三元乙丙橡胶	30			19	6.4		82					
甲基橡胶（二甲基丁二烯橡胶）	25	11	13	1.6	0.36		5.7	0.60				
	50	27	38	7.1	2.2		24	4.4				
硅橡胶	25		400	400	200		1 600					
	50		570	500	280		1 550					
聚硫橡胶（Thiokol B）	25		1.2	0.22			2.4					
	50		4.6	1.3			11					
氰基异戊橡胶（26% VCN）	25	5.9	5.66	0.65	0.138		3.3					
	50	16.1	18.5	3.43	0.99		16.9					

阻燃性。均聚型 CO 因含有氯而具有难燃性，但因同时含有氧，难燃性又受到一定损害。因此，氯质量分数减小、氧质量分数增大的共聚型 CO，配合 50 份炭黑的硫化胶，其耐燃性就不够好，当需要良好的耐燃性时，还必须添加氧化锑等耐燃助剂。

动态性能。CO 的动态性能比 NBR 好。在屈挠生热试验中，NBR 的压缩永久变形和生热随屈挠试验时间的延长变化较大，而 CO 却基本上不随时间变化。

物理性能与温度的关系。一般说来，CO 的物理性能随温度变化而变化。CO 在常温下的强度比其他特种橡胶低，但随温度上升而下降较少，当温度上升至 100℃以上时，强度仅次于 NR。

焦烧性能。CO 胶料的焦烧性能均较差，为改进其焦烧性能，可采用如下 3 种方法：使用硫化速度较慢的硫化剂；在硫脲类硫化体系中，并用二硫化四甲基秋兰姆及四硫化双五亚甲基秋兰姆等多硫化秋兰姆。其中前者效果最好，金属氧化物若采用氧化镁效果会更好；使用防焦剂。

压缩永久变形。CO 在正常的硫化时间内，往往硫化反应并未结束，因此在 100℃下的压缩永久变形还受进一步硫化反应的影响。可以预计，在高温下的压缩永久变形受后硫化反应和老化反应影响较大。为改进其压缩永久变形性能，应充分进行二次硫化或尽量提高硫化速度。硫黄硫化的胶料抗拉强度得以提高，但压缩永久变形显著增大。采用三嗪类硫化剂的硫化胶压缩永久变形较小，不用二次硫化压缩永久变形也较低。

耐水性。均聚型 CO 与 NBR 的耐水性相近，共聚型 CO 的耐水性介于 NBR 和 ACM 之间。配方对耐水性有较大影响，含四氧化三铅的胶料耐水性较好，含氧化镁的胶料耐水性明显较差，提高硫化程度可提高耐水性。

导电性。均聚型 CO 的导电性与 NBR 相当或稍大，共聚型 CO 的导电性则比 NBR 大 100 倍以上。

与其他聚合物的相容性。CO 和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚丙烯酯苯乙烯（PST）等树脂具有良好的相容性，改变共混比可制得橡胶状、皮革状或树脂状（软化温度较低）的透明制品。将这些树脂少量掺用于 CO 中，可改进其加工性能和物理性能。而且和 PMMA/苯乙烯、PST/丙烯腈等适当的混合物共混，还可制得耐冲击性良好的聚合物合金。

5.2 用途

CO 作为特种橡胶，其综合性能较好，用途较广，主要用途如下。

用于汽车、飞机及各种机械的配件中，用作垫圈、密封圈、O 形圈、隔膜等。采用 CO 作密封填料，用在压缩机和泵的轴承处。使用制冷剂的冷冻机需使用弹性体密封件，而多数橡胶长期在制冷剂和冷冻机油的浸渍下将溶胀、变形，导致制品报废。能耐上述溶剂者当首推 CO，并且它还有较好的耐老化性能。上海医药工业设计院与江苏南新设备厂合作，以 CO 为基材，制成了用于制备纯水的脂肪族强碱性均相阴离子交换膜，用于电渗析处理，与目前较多采用的树脂膜相比，脱盐率高，改善了水的渗漏现象。该橡胶膜对柠檬酸净化也颇有前途。某橡胶制品厂采用 CO 制作变压器隔膜，用于变压器耐油密封层，效果良好。

用作耐油胶管、印刷胶辊、胶板、衬里、充气房屋及其他充气制品等。

用于制造耐热制品电机引接线是电机工业大量使用的配套产品，其中对耐热性要求通常为 F 级（155℃），上海电线二厂采用 CO 作线护套，效果良好。用 CO 制作的 F 级电机



引接线护套具有耐热、耐溶剂、耐油漆、耐机油、耐臭氧及耐光氧老化等特点，可在 150℃下安全使用，而且耐溶剂性能也满足要求，CO 的对数比浓黏度必须大于 2。

用作胶黏剂。CO 因含有大量氯甲基，具有优良的黏合性，可制作胶黏剂，用于纤维贴胶或用作柔韧印刷电路板的柔韧胶黏剂。

5.3 改性

补强填充剂对氯醚橡胶的补强效果与其在二烯类橡胶中的情况大致相同。在补强填充剂中，炭黑的补强效果最好，其次是白炭黑和碳酸钙等。炭黑种类不同，其补强效果也不同，粒径小的补强效果大。玻璃化温度低的氯醚橡胶用粒径大的炭黑补强时，硫化胶抗拉强度达到最大值时的炭黑用量多，这与二烯类橡胶相同。对于均聚氯醚橡胶，炭黑用量少一些（20～30 份）就可使抗拉强度达到最大值；而对于共聚氯醚橡胶，抗拉强度达到最大值时炭黑用量相对要多一些。炭黑粒径和用量对氯醚橡胶抗拉强度表现变化趋势，对于添加增塑剂胶料、均聚氯醚橡胶与共聚氯醚橡胶并用胶料、不同环氧乙烷聚合比胶种也是如此，因此应根据实际情况和具体要求确定炭黑品种和用量。炭黑和硫化剂用量稍多的配合物，其硫化胶的韧性较好。

对于白炭黑配合，硫化速度依白炭黑的牌号而异，一般比炭黑配合慢得多。白炭黑配合物加入硫黄或秋兰姆类促进剂可提高硫化速度。对于用硫黄硫化的白炭黑配合醚橡胶，硫化法时硫化胶抗拉强度高。此外，与炭黑配合相比，白炭黑配合硫化胶的韧性对硫化程度的依赖性很大。定伸应力在相当低时抗拉强度很大。因此，最好是根据制品要求考虑进行二次硫化等，并通过试验确定硫化剂用量。补强填充剂用量小时，硫化胶物性对硫化程度的依赖性大，而这种依赖性随着补强剂用量增加而减小。白炭黑配合氯醚橡胶硫化胶的初期老化物性变化比炭黑配合的差，但可以断定，它经过二次充分硫化后即使存在软化型老化问题，而物性比炭黑配合的优异。在实用配方设计中，有时将作为增容剂的碳酸钙与炭黑、白炭黑并用，而此时硫化胶物性对硫化程度的依赖性减小。

凡用于丁腈橡胶和聚氯乙烯的增塑剂，氯醚橡胶都可使用。使用增塑剂的目的在于提高胶料流动性和硫化胶的耐寒性、耐油性，以及根据需要用于提高胶料的黏合性能。实际使用的增塑剂必须具有相溶性，而这种相溶性是热力学平衡问题。相溶性和膨润性对于组成均一的增塑剂来说大致是等价的。表 4.3-71 为市售增塑剂于室温下对均聚氯醚橡胶的膨润性，而共聚氯醚橡胶的膨润性基本与此相同。

表 4.3-71　各种增塑剂对均聚氯醚橡胶（CHR 100 份，炭黑 30 份）的膨润度

增塑剂	膨润度/%
邻苯二甲酸二丁酯（DBP）	177
邻苯二甲酸二己酯（DHP）	89
邻苯二甲酸二辛酯（DOP）	40
邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）	13
丁基乙醇酸丁酯邻苯二甲酸酯（BPBG）	122
邻苯二甲酸二甲酯（DMP）	192
邻苯二甲酸二乙酯（DEP）	199
己二甲酸二新酯（DOA）	54
己二甲酸二异癸酯（DIDA）	3

续表 4.3-71

增塑剂	膨润度/%
壬二酸二辛酯（DOZ）	8
癸二酸二辛酯（DOS）	4
乙酰蓖麻酸甲酯（MAR）	150
磷酸三癸酯（TDP）	225
磷酸三甲苯酯（TCP）	75

混合型增塑剂的膨润具有选择性，用开炼机混炼时，相容性差的增塑剂成分喷到胶料表面上，石油类增塑剂一般含有少量石蜡类、环烷类等混合成分，混炼时几乎都产生喷出现象，所以该类增塑剂即使其膨润性很大也不实用。表 4.3-71 表示的化学增塑剂纯度较高，而且在组成不同的情况下，这些成分在相溶性方面也无多大差别，因此，表 4.3-71 所示的膨润度可以认为是增塑剂相溶性的大致标准。从理论上讲，相溶性差的增塑剂通过与相溶性优秀的增塑剂并用，可使其相溶性得到提高。如表 4.3-72 所示，增塑剂 DOS 与 DBP 并用，其相溶性增加。

表 4.3-72　增塑剂的并用与析出性

增塑剂	用量/份	析出性（室温 × 1 d）	
		硫化前	硫化后
DOS	5.6	无	无
DOS	7.5	有	无
DOS/TCP	10/3	有	无
DOS/TCP	10/5	无	无
DOS/TCP	10/10	无	无
DOS/TDP	10/5	有	有
DOS/BBP	10/5	有	有
DOS/DOP	10/5	无	无～有
DOS/DBP	10/5	无	无～有

氯醚橡胶制品一般要进行二次硫化，以提高其耐压缩永久变形。因此，制品在被置于高温烘箱等中进行长时间二次硫化时，增塑剂的挥发性将成为问题。增塑剂的挥发性与其相溶性和蒸气压有关系，但实际使用的增塑剂都有相溶性，因此，相溶性的影响较小，而增塑剂的蒸气压起主导作用。

关于增塑剂对胶料流动性的影响，有报告指出，胶料流动性主要取决于增塑剂的用量，而增塑剂的分子量和相溶性的影响很小。作为耐寒性增塑剂，从理论上讲其玻璃化温度要低、分子量要小、相溶性要差（析出时增加用量无效果）等，像这样的增塑剂，聚醚类、脂肪酸酯类等的效果较好。即丁腈橡胶使用的耐寒增塑剂对氯醚橡胶具有同样效果。

增塑剂对硫化胶韧性的作用，在不出现喷出的用量范围内增塑剂的种类不影响韧性。此外，使用耐寒性增塑剂时，硫化胶弹性略有提高。对于氯醚橡胶等耐热性优异的胶种，增塑剂耐热老化性差时，增塑剂本身老化而使橡胶老化，使硫化胶的耐热性降低。在耐热性方面，酯类增塑剂最优异，而醚类、磷酸酯类和卤化烃类等较差。

表 4.3-73 为几种防老剂对共聚氯醚橡胶硫化胶软化型老化的抑制效果，其中防老剂 MB（2-巯基苯并噻唑）和防老剂 TMDQ（2，2，4-三甲基-1，2-二羟基喹琳）的抗软化型老化效果较显著。特别是防老剂 MB，可认为它是氯醚橡胶必用的防老剂，但其硫化胶老化后的伸长率保持显著减小；



用量1份以下，最好是0.5份左右。表4.3-74为几种防老剂的耐臭氧老化性试验结果。其配方：共聚氯醚橡胶70；均聚氯醚橡胶30；硬脂酸1；快压出炉黑40；铅丹8；促进剂NA-22 1.2；防老剂2。硫化：一次硫化155℃×30 min，二次硫化150℃×4 h。由试验结果可知，丁腈橡胶常用的抗臭氧剂对氯醚橡胶的臭氧老化有促进剂作用。防老剂NBC和防老剂MB对氯醚橡胶硫化胶抗臭氧老化有效果。但防老剂NBC喷霜现象严重，其用量应控制在1.0份以下。因此，作为抑制氯醚橡胶硫化胶软化老化和臭氧老化的对策，采取少量防老剂NBC与少量防老剂MB并用，并用物再添加防老剂TMDQ的方法较适宜。此外，氯乙烯用的稳定剂对氯醚橡胶不起作用。

表4.3-73 防老剂对共聚氯醚橡胶的软化型老化的抑制作用

配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9
共聚氯醚橡胶	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬脂酸锡	2	2	2	2	2	2	2	2	2
快压出炉黑	40	40	40	40	40	40	40	40	40
铅丹	5	5	5	5	5	5	5	5	5
促进剂NA-22	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
防老剂TMDQ		2				1	1	1	1
防老剂D			2			1			
防老剂MB					2			1	1
防老剂NBC			2				1		1
常态物理性能（155℃×30 min平板硫化）									
抗拉强度/MPa	13.1	12.4	12.6	12.1	12.5	12.5	11.9	12.7	12.4
伸长率/%	500	540	530	440	450	620	520	480	520
100%定伸应力/MPa	2.9	2.4	2.5	3.0	2.7	2.7	2.6	2.6	2.7
200%定伸应力/MPa	6.6	5.6	5.9	6.6	6.5	6.0	5.8	6.6	6.0
300%定伸应力/MPa	9.7	8.4	8.7	9.6	9.7	8.9	8.5	9.5	8.6
硬度（邵氏A）	65~62	63~60	65~63	67~64	65~62	65~63	98~94	67~64	65~62

表4.3-74 几种防老剂的抗臭氧老化性

防老剂	空白	D	4010NA	NBC	MW①	MB	石蜡
耐臭氧性试验（80×10^{-8}，40℃）							
20%伸长×120 h	NC	C-1	C-3	NC	C-2	NC	NC
40%伸长×120 h	NC	C-2	C-3	NC	C-3	NC	NC
60%伸长×120 h	A-1	C-3	C-3	NC	C-3	NC	A-1

① 乙氧基-2，2，4-三甲基-1，2-二氢化喹啉。
注：NC-未龟裂；A-1，C-1，C-2，C-3为龟裂状态，按JISK-6301。

为了增加均聚和共聚氯醚橡胶的黏着性，添加增塑剂最为有效，其中液态丁腈橡胶（Hycar 1312）的效果最好，而增黏剂的效果较小。在增黏剂中，古马隆树脂（Cumaro BM）的效果较好，见表4.3-75。

表4.3-75 增黏剂及其物理性能

配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9
均聚氯醚橡胶	100	100	100	100	100	100	70	70	70
丁腈橡胶Hyca 1042							20	20	
硬脂酸锡	2	2	2	2	2	2	2	2	2
铅丹	5	5	5	5	5	5	5	5	5
促进剂NA-22	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂D	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂NBC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
快压出炉黑	45	45	45	45	45	45	40	40	40
增塑剂DOP	20	20	20	20	20				
丁腈橡胶1312						20			20



续表 4.3-75

配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9
古马隆树脂		5							
热反应酚醛树脂			5				0.2		
松香				5				0.2	
叔丁基苯酚乙炔缩合物					5				
塑炼天然橡胶							10	10	
氯化橡胶									30
硫化胶（155℃×30 min）									
抗拉强度/MPa	12.7	8.7	10.4	11.1	9.1	16.3	15.1	3.9	
伸长率/%	470	690	610	600	430	620	460	510	270
200%定伸应力/MPa	10.3	4.9	5.7	7.3	7.5	7.7	13.0	11.0	
硬度（JIS）	66	59	59		59	58	66	68	82

氯醚橡胶一般是利用其侧链氯甲基的反应热进行硫化的。在硫化速度方面，均聚氯醚橡胶和共聚氯橡胶差异不大，共聚氯醚橡胶稍快些；在硫化度方面，均聚氯醚橡胶略高于共聚氯醚橡胶。氯醚橡胶使用的硫化剂，最初使用的是Hercules公司的多胺化合物，以后则使用该公司发表的由通式R［（OA）$X_n h_2$］表示的化合物和咪唑。但是，用这些化合物硫化时胶料焦烧快，难以得到适宜的硫化速度，而且存在硫化胶耐热老化性差的问题，因此并不十分适用。以后人们又开发了胺/硫黄、含硫化合物并用硫化体系。该硫化体系通过活性剂的选择可容易地控制硫化速度，具有硫化胶抗拉强度大等优点，但它与多胺化合物一样，也存在着硫化胶耐热老化性能较差的问题。之后，日本公布了硫脲类硫化体系的专利。在硫脲类硫化体系中，亚乙基硫脲（2-硫醇基咪唑）与作为酸受容体的铅化物并用体系，可制得耐热老化性能极为优异的硫化胶。该硫化体系是现在氯醚橡胶的主要硫化体系。此外，该硫化体系与二硫化秋兰姆或次磺酰胺类促进剂并用，可获得近似二烯类橡胶用硫黄硫化的硫化诱导期和硫化平坦线。

因此，将促进剂 NA-22 作为硫化剂使用时，可获得最优异的加工性能和硫化胶物性，但近年来对促进剂NA-22铅类化合物的毒性总是担心，强烈要求开发可代替它的硫化体系。日本学者提出并开发出了促进剂2，4，6-三硫醇基-*S*-三嗪，通过与作为酸受容体的氧化镁、碳酸钙并用，使氯醚橡胶硫化胶获得可与促进剂NA-22/铅化合物并用硫化体系相匹敌的性能。该硫化体系对抑制氯醚橡胶软化型老化和减轻模型污染的效果良好，而且硫化胶的压缩永久变形也小，因此，它作为可缩短二次硫化时间的硫化体系而引起重视。

硫脲类的硫化包括硫脲类与金属化合物的并用、硫脲类与硫黄或含硫化合物并用以及硫脲类与硫黄、含硫化合物、金属氧化物并用。作为金属化合物，元素周期表第Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ、Ⅷ族金属的化合物较好，最常用的是铅和镁元素的化合物。就化合物而言，金属氧化物最好，此外脂肪酸盐、磷酸盐、碳酸盐等某些盐类也可使用。作为硫脲类的硫化速度，促进剂 NA-22 最快，依次为二烷基硫脲、三烷基硫脲。硫脲硫化充分，但分散性差，难以制得性能良好的硫化胶。芳香族硫脲也能进行硫化，但其硫化速度很慢，作为硫化剂使用不适宜。四烷基硫脲在通常硫化条件下不能硫化。硫脲类与硫黄或含硫化合物并用，可用于硫化氯醚橡胶。作为含硫化合物，多硫化物较好，特别是四硫化双（1，5-亚戊基）秋兰姆和多硫化四甲基秋兰姆等。该硫化体系的特点是硫化诱导期长（焦烧性小），硫化平坦性好。多硫化合物的这种特性，随其所含硫原子数增加而降低，而二硫化四甲基秋兰姆最为优异。将上述硫化体系进行组合，可提高硫化速度和硫化胶的物性。此时，用于制造金属氧化物的金属，效果特别好的是碱金属和稀土金属，对于元素周期表第Ⅳ、Ⅷ族的金属，因其氧化状态不同有的有效果，有的没有效果。作为含硫化合物，一般含硫原子多的并用效果大，而且硫化速度快、硫化胶物性好。此外，与二硫化物并用时，硫化诱导期长，硫化平坦性好；与硫黄并用时，硫化胶的抗拉强度和压缩永久变形都大。

氯醚橡胶用胺类化合物硫化时可分为多胺类化合物硫化、胺化合物与含硫化合物并用以及胺化物与含硫化合物、尿素化合物并用等三种方法。用聚亚烷基多胺硫化可获得良好性能；烯丙基多胺虽可用于硫化，但其硫化速度太慢；三聚氰胺不能用于硫化。某些一元胺、多胺化合物与硫黄和秋兰姆类、噻唑类、二硫代氨基甲酸盐类合硫化合物并用，可提高硫化性能和硫化速度。三乙基三亚甲基三胺与硫黄并用要比与含硫化合物并用的效果要好，而三亚乙基四胺、乙醇胺等胺化物与秋兰姆多硫化物并用的效果好。上述胺化合物与含硫化合物并用硫化体系与尿素化合物并用，可进一步提高硫化速度。但此时与类似尿素化合物的硫脲化合物并用效果较差。

碱金属的硫化物、氢硫化物、硫代碳酸盐单独或与某些化合物并用，也可硫化氯醚橡胶。

氰酸盐与含活性氢化合物的并用。氯醚橡胶用氰酸的碱盐、铅盐与丙三醇等某些化合物并用体系硫化，可制得物性良好的制品，而且制品脱模和耐金属污染性也很优异，但硫化速度稍慢。

多硫化秋兰姆类也可单独用于硫化氯醚橡胶，并用氧化镁可使其活化，但硫化速度非常慢。

三嗪衍生物硫化。使用由2-3个硫醇基（SH）置换的S-三嗪衍生物硫化氯醚橡胶，可制得物性良好的硫化胶。该硫化体系的硫化速度依所用衍生物种类而异，促进剂使用胺类化合物。该硫化体系硫化速度快，硫化胶的压缩永久变形小，且不需要二次硫化。

工业生产中使用的三嗪衍生物，有上述的2，4，6-三甲基硫醇基-*S*-三嗪（TTCA）。该硫化剂通常与酸受容体氧化镁、碳酸钙并用，而对于要求耐水性的制品，并用以铅的氧化物效果较好。用该硫化剂硫化时，均聚氯醚橡胶和共聚氯醚橡胶的硫化速度差异很大。为减小这两种氯醚橡胶硫化速度的差异，均聚氯醚橡胶用促进剂 D 作活性剂，而共聚氯醚橡胶用 *N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺作硫化延缓剂。

除上述硫化体系外，过氧化物也可用于氯醚橡胶的硫化，但用过氧化物硫化的制易性能较差。此外，氯醚橡胶还可以用三硫代三聚氰酸与某些化合物进行硫化。

上述硫化体系的代表性配方与物性如表 4.3-76、表 4.3-



77 所示。

表 4.3-76 胺类和硫脲类硫化的配方与物性

配方编号	1	2	3	4	5	6	7
均聚氯醚橡胶	100	100	100	100	100	100	100
硬脂酸锡	2	2	2	2	2	2	2
快压出炉黑	40	40	40	40	40	40	40
Pb_3O_4	5						
氧化镁		5	5	5	5	5	5
促进剂 NA-22	1.5						
己二胺氨基甲酸盐		1.0					
三乙基三亚甲基三胺			3.2				
N，*N'*-二正丁基硫脲					2.5	2.0	2.0
硫黄					1.0		
促进剂 DPTT①						1.0	
促进剂 TT					1.0		1.0
防老剂 MB	2	2	2	2	2	2	2
防老剂 NS-6	1	1	1	1	1	1	1
硫化胶物性							
抗拉强度/MPa	13.9	12.7	13.0	13.8	17.5	15.4	13.3
伸长率/%	540	690	660	370	660	570	700
300%定伸应力/MPa	9.9	6.6	7.9	12.3	9.1	9.2	66
硬度（JIS）	68～64	64～56	65～59	72～68	63～59	67～62	61～55

① 四硫化双（1，5-亚戊基）秋兰姆。

表 4.3-77 氰酸铅、三嗪衍生物配方

配方	1	2	3
均聚氯醚橡胶	100	100	100
硬脂酸锡	2.0	2.0	2.0
快压出炉黑	40	40	40
铅丹	5.0		
氧化镁	5.0	5.0	5.0
氰酸铅	3.0		
三梨糖醇	3.0		
硫化剂 2，4，6-三甲基硫醇基-8 三嗪		1.65	
三硫代三聚氰酸			0.8
促进剂 D			0.6
防老剂 MB	0.5	0.5	0.5
防老剂 D		1.0	1.0
防老剂 NS-6	1.0		
硫化：155℃×30 min			
抗拉强度/MPa	12.8	12.9	11.1
300%定伸应力/MPa	9.3	9.5	10.1
伸长率/%	560	540	390
硬度（邵氏）	64	69	67

胺类、硫脲类的硫化活化能为约 16～17 kcal/mol。各硫化体系的大致相对硫化速度如表 4.3-78 所示。这些硫化体系对于白色填充剂配合的氯醚橡胶，其硫化表现也各不相同。共聚氯醚橡胶 Hydrin 400 的硫黄硫化和过氧化物交联的配方如表 4.3-79、表 4.3-80 所示，而氯醚橡胶 Gechron1100 和 3100 也可得到与此相同的结果。

表 4.3-78 硫化体系和硫化温度

硫化体系	硫化温度/℃
NaSH/硫黄/胺类 Na_2S/硫黄/胺类	40～90
三亚乙基四胺/促进剂 DPTT① 三乙基三亚甲基三胺/硫黄 2-二烷基氨基-4，6-巯基-*S*-三嗪/胺类	50～100
多烷基胺 2-二烷基氨基-4，6-巯基-*S*-三嗪	130～150
2-巯基咪唑啉/铅丹 三硫代三聚氰酸/胺类/氧化镁 二烷基硫脲类/硫黄或秋兰姆类/氧化镁	150～160
硫脲类/秋兰姆类	155～165
硫脲类/氧化镁 氰酸铅/山梨糖醇/氧化镁	160～180
秋兰姆类 三硫代三聚氰酸	180～190

① 四硫代双（1，5-亚戊基）秋兰姆。

表 4.3-79 共聚氯醚橡胶硫黄硫化的配方

配方	1	2	3
共聚氯醚橡胶 Hydrin 400	100	100	100
硬脂酸锌	3.5	3.5	3.5



续表 4.3-79

配方	1	2	3
防老剂 NBC	1.0	1.0	1.0
防老剂 NMC	0.5	0.5	0.5
低结构高耐磨炉黑	20.0	20.0	20.0
快压出炉黑	30.0	30.0	30.0
增塑剂 Thiokol TP-95①	11.0	11.0	11.0
硫黄	1.5	0.8	1.0
促进剂 DM	2.0	2.0	
促进剂 TMTM	1.0		
促进剂 M			1.5
促进剂 TMTD			0.7
硫化剂 DPTT			0.7
门尼焦烧 ML121℃，最低黏度 焦烧时间/min 相对密度	52 26 1.39	52 20 1.39	52 9 1.39
常态物理性能（硫化：160℃×min） 100%定伸应力/MPa 300%定伸应力/MPa 抗拉强度/MPa 伸长率/% 硬度（邵氏 A）	11 1.92 7.51 15.29 820 57	11 1.79 6.89 14.46 830 54	9 1.51 6.40 14.88 850 54

① 己二酸二（丁氧基乙氧基乙）酯。

氯醚橡胶极性大，耐候、耐热、耐低温性能都较优异。它与三元乙丙橡胶等其他非极性橡胶不同，是一种很好的掺混用橡胶材料。此外，熔点相当高的结晶型均聚氯醚橡胶与其他聚合物并用，可得到具有特殊性能的并用胶。

与塑料并用，均聚和共聚氯醚橡胶可与聚甲基丙烯酸酯PMMA和聚丙腈苯乙烯 PAS 相容，以不同并用比可任意制得橡胶状，皮革状、塑料状（软化温度低）的透明制品。因此，氯醚橡胶并用少量上述塑料，可改善其加工性能和物性。

与橡胶并用，氯醚橡胶可与多种橡胶并用，以改善其他橡胶的性能，获得性能优良的胶料。

与丁腈橡胶并用，二烯类橡胶若存在微小变形，则因大气中的微量臭氧就会使其产生龟裂。目前，提高二烯类橡胶耐臭氧性一般采用以下三种方法：①添加防老剂。添加石蜡对动态耐臭氧性无作用，添加防老剂对动态耐臭氧性虽然有一定作用，但效果不明显。②与 PVC 并用。静态耐臭氧性极优异，但动态耐臭氧性差。此外，添加增塑剂时耐臭氧性差。③与耐臭氧性优异的橡胶并用。该法动态耐臭氧性非常优异。与耐臭氧性优异的橡胶并用改善耐臭氧性时，应当注意：对耐臭性优异的橡胶相要进行更充分的硫化；要将用肉眼看不见的微小龟裂端部角度变得更钝。用氯醚橡胶改善丁腈橡胶的耐臭氧性可获得最好的效果，因为氯醚橡胶不降低丁腈橡胶的耐油性，并易与其进行共硫化，以及不降低并用胶的物性等。

表 4.3-80 共聚氯醚橡胶硫黄硫化的配方

配方	1	2	3
共聚氯醚橡胶 Hydrin 400	100	100	100
硬脂酸	0.5	0.5	0.5
防老剂 NBC	1.0	1.0	1.0
防老剂 NMC	0.5	0.5	0.5
低结构高耐磨炉黑	20.0	20.0	20.0
快压出炉黑	25.0	25.0	25.0
增塑剂 Thiokol TP-95	10.0	10.0	10.0
二碱式亚磷酸铅	2.0	10.0	2.0
Sartomer Resin 350	5.0	10.0	—
润滑剂 ZO-9	0.5	0.5	0.5
过氧化二异丙苯	2.0	1.0	2.0

表 4.3-81 为硫化剂用量对 CHC/NBR 并用硫化胶物性的影响。可见，增加作为氯醚橡胶硫化剂（2-硫醇基咪唑啉）的用量，减少作为丁腈橡胶硫化剂（二硫化四甲基秋兰姆）的用量，可提高并用硫化胶的面臭氧性。在该并用配合中，关键是如何掌握对共聚氯醚橡胶相进行更高度的硫化。此外，2-硫醇基咪唑啉在并用胶中的用量必须比氯醚橡胶单独配合时多，这是因为在硫化过程中它被作为硫化促进剂的 TMTD 所消耗。

表 4.3-81 硫化剂用量对 CHC/NBR 并用硫化胶物理性能的影响

配方	1	2	3	4	5	6	7	8
丁腈橡胶（NBR）	60	60	60	60	60	60	60	60
共聚氯醚橡胶（CHC）	40	40	40	40	40	40	40	40
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1
快压出炉黑	40	40	40	40	40	40	40	40
2-硫醇基咪唑啉	2	2	2	2	2	3	4	5
铅丹	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂 D	1	1	1	1	1	1	1	1
防老剂 NBC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂 TMTD	1.5	2.5	3.5	4.5	4	4	4	4
硫化胶物性 臭氧龟裂评价 区挠龟裂/次 抗拉强度/MPa 伸长率/% 300%定伸应力/MPa	 无变化 1.5×10^4 15.8 650 77	 B-2 8×10^2 16.2 640 83	 B-3 4×10^3 16.3 730 78	 B-3 2.2×10^2 13.7 740 75	 A-4 2.6×10^5 16.1 760 75	 B-1 5×10^5 16.9 620 90	 无变化 1.6×10^4 17.3 510 109	 无变化 4×10^4 16.9 440 129



氯醚橡胶与丁腈橡胶并用时，应注意丁腈橡胶与30份以上氯醚橡胶并用可显著提高丁腈橡胶的动态、静态耐臭氧性；硫化体系的选择极为重要，聚合物的并用比关系不大，2-硫醇基咪唑啉/促进剂TMTD的并用比增大则效果显著，而并用比大于1时不产生臭氧龟裂；使用氧化锌时，老化后氯醚橡胶相的硫化程度降低，并用胶耐臭氧性差。为避免出现该问题，可使用铅丹并添加1份DBTS且促进剂TMTD的用量最好比上述的减少0.5份。

与丙烯酸酯橡胶并用。氯醚橡胶与丙烯酸酯橡胶的相溶性较好，两者并用可互补各自的性能。即通过并用，一方面可提高氯醚橡胶的耐热性，另一方面可提高丙烯酸酯橡胶的耐寒性（特别与CHC并用）、耐水性、弹性、抗拉强度。现在，有很多场合使用的制品，要求其耐寒性优于丙烯酸酯橡胶、耐热性优于共聚氯醚橡胶。对于该种情况，采取丙烯酸酯橡胶与共聚氯醚橡胶并用可以满足所需性能。表4.3-82为丙烯酸酯橡胶与氯醚橡胶的并用效果。

表4.3-82　丙烯酸酯橡胶与共聚氯醚橡胶的并用性能

配方	1	2	3
丙烯酸酯橡胶（Hycar 4041）	100	70	50
共聚氯醚橡胶（Hydrin 200）	—	30	50
硬脂酸	2	1	1
快压出炉黑	65	65	65
硫黄	0.3		
硬脂酸钙	3		
六亚甲基二胺基甲酸盐		1	1
门尼焦烧（121℃ ML）			
最低黏度	62	95	110
焦烧时间	3.25	2.5	3.75
硫化时间	5.00	5.25	5.75
硫化胶物理性能（170℃×min）			
抗拉强度/MPa			
4 min	118	138	130
8 min	125	141	137
伸长率/%			
4 min	260	260	270
8 min	240	230	260
100%定伸应力/MPa			
4 min	55	55	52
8 min	59	61	59
硬度（JIS）			
4 min	73	71	74
8 min	75	70	74
物理性能（硫化170℃×4 min，后硫化170℃×8 h）			
抗拉强度/MPa	14.4	10.1	7.3
伸长率/%	180	170	170
100%定伸应力/MPa	8.1	6.3	4.9
硬度（JIS）	78	75	76
压缩永久变形/%			
150℃×70 h	30	47	62
175℃×70 h	46	83	87

与氯丁橡胶并用。与氯丁橡胶并用可以提高耐磨性和弹性，如氯丁橡胶比例增大，可使氯丁橡胶耐油性、耐热性和耐臭氧老化性提高。

5.4　配方

氯醚橡胶作为一种特种橡胶具有平衡性较好的优异性能，因此用已有的标准配方可充分满足技术规范要求，这些标准配方还可作为实用配方使用。这里主要介绍在配方上有一定特点的几个实用配方。

1）AMS 3202B规范配方　该配方（表4.3-83）的特征如下：①耐热性要求不太严格，因此添加了1份六亚甲基二胺基甲酸盐（Diak No.1）。②增塑剂采取DOS与DBP并用，以提高所必要的耐寒性。这是因为增塑剂DOA、TP-90B（高分子量聚酯）等挥发性过大，另外若单独使用增塑剂DOS，则其用量对于共聚氯醚橡胶达到4份以上会产生喷霜现象。并用DBP是为了提高增塑剂DOS的相溶性。

表4.3-83　AMS 3202 E_1 规范配方

配合材料	用量/质量份
共聚氯醚橡胶	60
均聚氯醚橡胶	40
丁腈橡胶 Hycar 1041	7.5
Diak No.1	1
硬脂酸锡	1
快压出炉黑	40
增塑剂 DBP	7
增塑剂 DOS	4
壬二酸	8
硬脂酸钙	1
铅丹	5
促进剂 NA-22	1.5
防老剂 NBC	1.5
防老剂 MB	0.5

2）O形圈配方　该配方（表4.3-84）是固德里奇（Goodrich）化学公司推荐的，其特征是添加壬二酸（或癸二酸）、促进剂M及增加铅丹的用量，以提高共聚氯醚橡胶O形圈的耐热性。

表4.3-84　共聚氯醚橡胶O形圈配方

配合材料	用量/质量份
共聚氯醚橡胶	100
二丁基二硫代氨基甲酸镍	1
硬脂酸钙	1
壬二酸	4
水合二氧化硅	20
快压出炉黑	15
高耐磨炉黑	15
中粒子热裂炭黑	40
增塑剂 DOP	5
铅丹	8
促进剂 NA-22	1.3
高分子量聚酯	10
防老剂 MB	0.1
尿素类衍生物	0.2
加工助剂（甘油酯，皂化物与调和剂的复合物）	1.5



3）耐油胶管配方　该配方（表 4.3-85）的特征是使用氯乙烯－醋酸乙烯共聚树脂改善硫化胶在油膨胀时的耐龟裂性，以及防止胶料在压出过程中混入气泡。不使用氯乙烯而使用氯乙烯－醋酸乙烯共聚树脂的原因，是因为后者对氯醚橡胶的相溶性优异。该种树脂也可由丙烯脂－苯乙烯树脂（AS 树脂）和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）树脂代替，但对于阻燃配方，还是氯乙烯－醋酸乙烯树脂的效果好。

表 4.3-85　耐油胶管配方

配合材料	用量/份
共聚氯醚橡胶	100
硬脂酸锡	2
氯乙烯-醋酸乙烯共聚物	15
中超耐磨炉黑	55
增塑剂 DOP	15
铅丹	7
促进剂 NA-22	1
防老剂 RD	1.0
防老剂 MB	0.3

4）耐油覆盖胶配方　这是要求耐油、耐臭氧覆盖胶的配方（表 4.3-86）。该配方具有相当于丁腈橡胶耐油性和动态耐臭氧性。促进剂 NA-22 和 TMTD 都有喷霜现象，因此该配方部分使用了 *N*，*N*′-二正丁基硫脲和促进剂 TETD 置换之。配方中并用少量PMMA 树脂或聚丙烯腈苯乙烯（只在均聚氯醚橡胶并用时）其效果会更好。

表 4.3-86　耐油、耐臭氧覆盖胶配方

配合材料	用量/份
丁腈橡胶（丙烯腈含量 42%）	60
共聚氯醚橡胶	40
硬脂酸	1
铅丹	5
快压出炉黑	40
细粒子热裂炭黑	40
增塑剂 DOP	15
促进剂 NA-22	2.5
促进剂 TETD	2.0
促进剂 DM	1.0
N，*N*′-正丁基硫脲	2.5
防老剂 MB	1.0
防老剂 RD	1.0

5）阻燃配方　均聚和共聚氯醚橡胶具有优异的阻燃性能，因此其阻燃配方设计也比较容易。阻燃配方一般使用氯化锑和卤化物等阻燃剂，单独使用或进行并用。表 4.3-87 为几种阻燃剂对共聚氯醚橡胶的阻燃效果。

表 4.3-87　阻燃剂对共聚氯醚橡胶的阻燃效果

配方	1	2	3	4	5	6	7
均聚氯醚橡胶		100					
共聚氯醚橡胶	100		100	100	100	100	100
硬脂酸锌	1	1	1	1	1	1	1
铅丹	5	5	5	5	5	5	
二碱式亚磷酸铅						5	5
沉淀法白炭黑				40	40		
氢氧化铝	100	100	200	30	30	40	50
快压出炉黑				5	5	50	50
软质陶土				30	30		
氧化锑					6	6	8
Silane A 189				0.5	0.5		
防老剂 MBZ				0.5	0.5		
防老剂 MB						0.5	0.5
磷酸三（丁氧基乙）酯				15	15	35	35
氯化石蜡					3	3	4
润滑剂 ZO-9	1	1	1	1	1	1	1
促进剂 NA-22	1	1	1	1.5	1.5	1.5	3.5
硫化：175℃ × min	40	40	40	80	80	30	30
抗拉强度/MPa	4.2	5.1	2.5	110	10.8	8.1	5.8
伸长率/%	610	1 100	120	650	600	540	370
硬度（邵氏 A）	63	50	83	73	72	53	57




续表 4.3-87

配方	1	2	3	4	5	6	7
阻燃性 氧指数/% 燃烧性 （ASTM D-635）	30.4 难燃	40.3 难燃	91.5 难燃	25.8 燃烧	33.2 燃烧	24.9 燃烧	28 燃烧

6）海绵胶配方　氯醚橡胶海绵胶配方例如表 4.3-88 所示。

表 4.3-88　海绵胶配方

配方编号	1	2	3	4
均聚氯醚橡胶	100	100	100	100
低结构半补强炉黑	20	20	20	20
铅丹	5	5	5	5
硬脂酸锡	2	2	2	2
增塑剂 DOP	5	5	5	5
促进剂 NA-22	1.5	—	1.5	—
Diak No.1	—	1.0	—	1.0
发泡剂 H	5	5	—	—
发泡剂 K-5（分解温度 140～150℃）	3	3	—	—
发泡剂 AMR（分解温度 120℃）	—	—	6	6

注：硫化条件：一次硫化 150℃ × 30 min 或 45 min；二次硫化 155℃ × 12 min，155℃ × 18 min。

7）擦胶配方　氯醚橡胶具有轻微的粘辊性，因此一般配有润滑剂。但对于以增黏或黏合为目的的场合，这些润滑剂会显著影响胶料的黏合性，因此尽可能少用。对于共聚氯醚橡胶添加 20 份 PMMA 树脂而对均聚氯醚橡胶添加 20 份 AS 树脂可改善胶料的辊压操作性。此外，胶料中添加液体丁腈橡胶 10～20 份、古马隆树脂 10～20 份、增塑剂 20～30 份，以及通过碳酸镁、碳酸钙与补强性填充剂并用，可制很黏或黏合性良好的擦胶胶料。

8）黏合剂配方　固德里奇（Goodrich）化学公司推荐的氯醚橡胶与其他橡胶、纤维或金属进行硫化黏合用的黏合剂配方如表 4.3-89 所示。该配方黏合剂的适用期为 30 d，硫化条件为 135℃ × 10 min 左右，提高温度可缩短硫化时间。

表 4.3-89　均聚氯醚橡胶黏合剂配方

母炼胶配方	份数	胶浆配方	份数
均聚氯醚橡胶	100	母炼胶	25
防老剂 RD	1	甲乙酮	75
轻质氧化镁	2	增黏剂 Epon 828	2.4
半补强炉黑	40	三亚乙基四胺	0.47
白炭黑	5	硫醇基咪唑啉	0.24
增塑剂 DOP			
松香甘油酯	1		
软化剂 TE-70	0.5		

9）防振橡胶配方　共聚氯醚橡胶的动态性能比较优异。Goodrich 化学公司推荐的防振橡胶配方如表 4.3-90 所示。

表 4.3-90　防振橡胶配方

配方	1	2	3	4	5	6
共聚氯醚橡胶	100	100	100	100	100	100
硬脂酸锌	1	1	1	1	1	1
硬脂酸钙		2		2		2
二碱式亚磷酸铅	5		5		5	
Dytar	7		7		7	
氧化锌		2		2		2
防老剂 NBC	0.5		0.5		0.5	
低结构高耐磨炉黑	40					
快压出炉黑			35		35	
高定伸半补强炉黑					40	
沉淀法白炭黑		15		20		50
白炭黑 Zeolex 23		20		40		50
Ambelex S-R	5	5				
增塑剂 DOP	30	25		10		10
B-8994（Silane A-189）		2.5		2.5		2.5
润滑剂 20-9	0.5		1.0		1.0	



续表 4.3-90

配方	1	2	3	4	5	6
促进剂 NA-22	1.25	1.5	1.5	1.5	1.0	1.5
硫化：175℃ × 30 min						
100%定伸应力/MPa	1.0	1.4	4.4	4.2	8.4	10.4
300%定伸应力/MPa	3.9	4.0		8.4		
抗拉强度/MPa	12.2	7.5	12.6	10.4	13.0	15.0
伸长率/%	760	490	280	350	200	180
硬度（邵氏 A）	14	45	72	75	87	90
压缩永久变形（175℃ × 30 min）/%	35	41	16	46	22	68

5.5 牌号

表 4.3-91 为目前氯醚橡胶主要的商品牌号和特性值。

表 4.3-91　氯醚橡胶的商品牌号与特性值

商品牌号		分类	密度/g·cm^{-3}	门尼黏度	特种
Herclor（Hercules 公司）	H	CO	1.36	48	耐热级
	C	ECO	1.27	55	耐寒级
	C-85			85	
	C-110			110	
	C-130			130	
Hydrin（Goodrich 化学公司）	100	CO	1.36	70	耐热级
	200-70	ECO	1.27	70	耐寒级
	200			90	
	200-130			130	
	400	ECO①	1.27	100	耐寒级，可用硫黄硫化
Gechron（日本瑞翁公司）	400				
	1100	CO①	1.34	60	耐热级，耐热软化，耐臭氧性改良
	3100	ECO①	1.31	75	耐寒级，耐热软化，耐臭氧性改良
Epichlomer（大曹氯醚橡胶公司）	H	CO	1.38	60	耐热级
	G	ECO①	1.35	50	耐热级，耐热软化，耐臭氧性改良
	C	ECO	1.28	70	耐寒级
中国	3606	CO			
	2406	ECO			
	2408	ECO			
	1206	PECO			

① 含不饱和基型。

编写：杨　伟（四川大学）
单桂芳（四川大学）



第4章 胶 乳

1 特点和种类

1.1 特点

(1) 胶乳的应用特点

胶乳是橡胶类高聚物分散在水介质中所形成的乳液。在橡胶工业中，使用胶乳比起使用干胶具有如下优点。

1) 可以省略制备干胶的一整套工艺流程。

2) 生产工序简单、不需重型设备、动力消耗少、生产过程较易实现自动化。

3) 不使用有机溶剂，不存在溶剂的泄漏、污染、回收处理等问题。

4) 乳液易于配料、加工，可与不溶于水的粉末或液体配合，比干胶的加工简便得多。

5) 胶乳在加工过程中，橡胶分子没有受到机械破坏，可保持高聚物原有的优良性能，制品的力学性能较好。

6) 使用胶乳便于制作胶线、球胆、手套、海绵等制品。

7) 胶乳的硫化不发生焦烧，还可先经硫化，然后再使用。

另一方面，使用胶乳也存在下列缺点。

1) 大量水分对运输不方便。

2) 温度、湿度等对胶乳的影响较大，不易控制胶乳的稳定性和一致性。

3) 胶乳的补强体系尚未很好解决。对生胶补强效果很好的炭黑，对胶乳不但没有补强效果，往往还会降低胶乳胶膜的强度。

4) 半成品的干燥或脱水比较麻烦，尤其对厚制品而言。乳胶制品的干燥所消耗的能量，占总能耗的70%以上。而且，乳胶制品的干燥对其质量有很大影响。

(2) 胶乳的性能指标

胶乳随其分散相的成分、数量，胶粒大小，水相介质酸碱性等不同显示出很大的差异。反映胶乳性能的主要指标如下。

1) 总固物含量　是指将一定质量的胶乳干燥至恒重后，其质量占原胶乳质量的百分数。一般胶乳的总固物含量为40%～45%，高浓度者可达63%～74%。

2) 相对密度　是胶乳中各组分相对密度的算术平均值，大多数橡胶的密度小于水，故一般胶乳的相对密度小于1，且橡胶含量越高，其相对密度越低。

3) 黏度　胶乳的黏度与总固物含量、胶乳粒径分布等有关。通常橡胶含量越大，胶乳的黏度越大。

4) pH值　胶乳的pH值一般受所用乳化剂等的影响较大。

5) 表面张力　胶乳的表面张力影响粘接、湿润、发泡等过程及物理性能。

6) 残留单体含量　为保护生产条件和环境，残留单体含量一般应愈小愈好。

1.2 种类

按来源或制法可将胶乳分为天然胶乳和合成胶乳两大类，后者包含了许多不同的品种。

1.2.1 天然胶乳

天然胶乳指从植物中采集得到的胶乳，一般的天然胶乳是从三叶橡胶树割胶而得的白色乳状液体。东南亚国家现为世界上天然胶乳生产的主要集中地和市场，占世界天然胶乳消耗量的43%。天然胶乳根据地质、环境、胶树品种等因素的不同，其成分、胶体的结构和性质有所差异。天然胶乳中的橡胶烃主要为聚异戊二烯，非橡胶成分包括蛋白质、树脂、灰分、醣类等，其余为水分。胶乳中的非橡胶成分一部分附于颗粒表面，一部分溶解于乳清中，一部分形成非橡胶粒子。新鲜胶乳中主要组分的大体含量如表4.4-1所示。

表4.4-1　新鲜胶乳主要成分的含量

成分	含量/%
总固物	36
橡胶烃	33
蛋白质	1～1.5
树脂	1～2.5
灰分	约1
醣类	1

天然胶乳具有较好的成膜性能，湿凝胶强力高，工艺比较稳定，制品的物理力学性能优良。天然胶乳的来源丰富，价格适中，对产品性能无特殊要求者都可选用。不同的产品对天然胶乳的要求也有差异，如浸渍制品要求胶乳中非橡胶成分含量少（一般不超过1.8%），机械稳定性高（一般不低于400 s），颜色洁白，黏度低；压出制品要求胶乳的非橡胶成分低，挥发性脂肪酸值应低于0.05%，颜色洁白；海绵制品要求胶乳浓度高，氨含量低，泡沫稳定性好；刮胶用的胶乳要求机械稳定性高，粒子少，黏度高，对纤维的湿润力和附着力好。

天然胶乳由于其优良的物理性能，广泛应用于医疗用品。天然浓缩胶乳主要用于生产避孕套、医用手套、检查手套和医用导管。由天然胶乳或含有天然胶乳的并用胶乳制造的产品有橡胶手套、导尿管、伤口引流管、胃肠导管、泌尿收集装置、灌肠器顶、压脉器、血压计封套、输氧袋、通气胶管、乳胶管、软管连接部分等。天然胶乳在其他领域的应用也十分广泛，可以制造海绵制品、胶乳胶丝及胶管；也可以做空心模型制品、无纺布、防水布、胶乳水泥、涂料、黏合剂、地毯背衬等。主要产品有工业手套、家用手套、气象气球、玩具气球、自行车气门芯、指套、奶嘴等。

由于天然胶乳中含有能引起一部分人过敏的蛋白质，使得一些胶乳制品的应用受到限制。日本采用预硫化再离心法和酶脱蛋白质工艺法生产出低蛋白质胶乳。美国则用银菊胶研制出一种低过敏反应的胶乳，其中过敏性蛋白质含量仅为天然胶乳的1/3，所制成的避孕套等产品不会引起过敏。

新鲜胶乳中橡胶烃成分含量较低，不适合乳胶制品的生产及胶乳的长途运输和长时间贮存。商品天然胶乳常用浓缩方法得到，称为通用胶乳。根据方法的不同主要有如下几种。

(1) 离心法浓缩天然胶乳

离心浓缩法是将鲜胶乳导入高速旋转的离心机，利用它产生的比地心引力加速度大很多倍的离心加速度作用于胶乳，大大加快了胶粒和乳清分离的速度，从而可连续获得干胶含量达60%的浓缩胶乳。

根据保存剂氨的用量不同，离心浓缩胶乳主要分为高



氨型（含氨0.6%以上）和低氨型（含氨0.2%以上）两类。其中，低氨型胶乳由于辅助保存剂不同，又分为低氨-五氯酚钠（0.2%氨+0.2%五氯酚钠）低氨-硼酸（0.2%氨+0.24%硼酸+0.05%月桂酸铵）、低氨-二乙基二硫代氨基甲酸锌（0.2%氨+0.1%二乙基二硫代氨基甲酸锌+0.05%月桂酸铵+0.05%月桂酸铵）等四种。低氨型胶乳的优点是可省去除氨工序，免去由于氨的挥发对人体的刺激，便于与合成胶乳混用。此外，还有氨含量介于高、低氨型之间的中氨型胶乳，正在研究、试用氨含量低于0.1%的超低氨胶乳。

离心浓缩法的特点是生产过程短，生产效率高，浓度易控制，所得胶乳纯度高，黏度小，质量较稳定，适用性较广。为此，在各种商品天然胶乳中，离心浓缩胶乳产量最多，约占总产量的90%。

此外，根据胶乳的非橡胶物质大多数分布在乳清相和小胶粒保护层含非橡胶物质较多的特点，用氨保存鲜胶乳先离心一次，再加约一倍清水稀释此离心胶乳，然后第二次离心，进一步除去非胶物质。这样所得的浓缩胶乳，用0.7%氨保存，得到二次离心胶乳。它的非胶物质含量减少到正常的一次离心胶乳的30%左右。由这种胶乳制成的胶膜，颜色很白，吸水性低，具有很好的电绝缘性和生物惰性，常用于浸渍制品，如电工手套、外科手术用品、避孕套等。

还可先以大调节管和长调节螺丝离心加氨鲜胶乳，以获得干胶含量50%～55%的浓缩胶乳。再加0.03%左右的月桂酸铵改善胶乳稳定性，停放8～16h，然后以小调节管和短调节螺丝作第二步离心，得到干胶含量为67%的浓缩胶乳，即高浓度胶乳。

这种胶乳可作膏化浓缩胶乳和蒸发浓缩胶乳的代用品，还具有KOH值和非胶物质含量较低，机械稳定度和黏度较高等特点。它的加工性与正常的离心浓缩胶乳相似，但用制海绵时，收缩率较小；用制浸渍制品时，可减少或不用增稠剂，且沉积作用和干燥较快。正因为它非胶物质含量较少，故所得胶膜吸水性较低。

（2）膏化法浓缩天然胶乳

在鲜胶乳中加入一种称为膏化剂的物质（如藻酸铵），使胶粒脱水，聚集成团，有效半径加大，可大大加快胶粒上浮速度，在胶乳表面形成干胶含量很高的浓乳，下层变成含橡胶粒子很少的膏清。排去下层的膏清便得膏化浓缩胶乳。

膏化浓缩胶乳也与离心浓缩胶乳一样，有高氨型和低氨型两种。

膏化法的主要优点是：设备简单，建厂投资少，动力消耗小，损失在膏清中的橡胶粒少，胶乳干胶含量可达64%以上。主要缺点：生产周期长，浓乳质量不易控制，黏度和非橡胶物质含量比离心法的高。

（3）蒸发法浓缩天然胶乳

通常以氢氧化钾和肥皂作稳定剂加入鲜胶乳中，然后将此胶乳导入备有防止胶乳结皮和减压装置的蒸发浓缩机中进行加热，使其所含大部分水迅速变成水汽而挥发除去，剩下的便是蒸发浓缩胶乳。

蒸发法胶乳主要有高浓度标准蒸浓胶乳和低浓度标准蒸浓胶乳两种。前者最低总固体含量72.0%，呈糊状，装桶运输；后者最低总固体含量67.0%，黏度较低，可用大罐运输。还有用氨作稳定剂的高氨蒸浓胶乳，其最低总固体含量为61.5%，产量极少。

蒸发法浓缩胶乳的主要优点是浓度高，制得的制品收缩小；胶粒大小的分布较广，即每单位质量聚合物的表面积较大，故其黏合力较高；机械稳定性和化学稳定性高而一致，适用于加填充剂多的制品和涂胶制品；含天然防老剂较多，所得制品耐老化性能较好。缺点是，生产成本较高，非橡胶物质含量多，制成的胶膜吸湿性强，干燥慢，耐电性能差，可塑性大。

各种天然浓缩胶乳的国际质量标准见表4.4-2。

表4.4-2 各种天然浓缩胶乳的国际质量标准（ISO 2004—1979和ISO 2027—1978）

项 目		离心法			膏化法		蒸发法		
		高氨	低氨	中氨	高氨	低氨	高氨	标准高浓度	标准低浓度
总固体含量①/%	≥	61.5	61.5	61.5	66.0	66.0	61.5	72.0	67.0
干胶含量/%	≥	60.0	60.0	60.0	64.0	64.0	—	—	—
非橡胶固体②/%	≤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	5.5	8.0	7.5
碱度（按NH_3%计）	≥	0.6	0.29	0.30	0.55	0.35	0.6	—	—
机械稳定度/s	≥	650	650	650	650	650	540	—	—
凝块/%	≤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
铜（mg/kg总固体）/%	≤	8	8	8	8	8	8	8	8
锰（mg/kg总固体）/%	≤	8	8	8	8	8	8	8	8
残渣/%	≤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.40	0.40	0.40
挥发脂肪酸值/%	≤	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
氢氧化钾值③/%	≤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.75	0.80
目测颜色		没有显著的蓝色或灰色							
用硼酸中和后的气味		没有明显的腐臭味							

① 总固体含量是非强制性的项目。
② 总固体含量与干胶含量之差。
③ 如胶乳含有硼酸，则氢氧化钾值可以超过规定值，超出的数量相当于国际标准ISO1802规定的方法测得的硼酸含量。

（4）改性天然胶乳

为提高天然胶乳的某些性能，已发展了一些改性的天然胶乳，举例如下。

1）羟胺改性天然胶乳　在刚离心出来的浓缩胶乳中加入0.15%的中性硫酸羟胺，可以防止橡胶在贮存过程中由于醛基反应导致的黏度增加。羟胺改性胶乳的黏度较低，其他性能与普通离心胶乳一样，特别适宜于胶黏剂和模铸法海绵的生产。用羟胺处理的高浓度胶乳，简称“HRF”，已正式

生产并应用于需要快速黏合的场合。

2）耐寒天然胶乳　各种胶乳经过冷冻和熔化，都会发生一定程度的去稳定作用。如果胶乳在很低温度下长时间冻结，有可能完全凝固。在离心浓缩胶乳中加入0.2%的水杨酸钠与0.25%的月桂酸铵，即可制成耐寒胶乳。水杨酸钠和月桂酸铵能使胶乳在较低的温度下保持稳定，从而能抵抗中等程度的冷冻。耐寒胶乳除具有较好的耐寒性能外，其他性质与普通浓缩胶乳基本相同。耐寒胶乳专供寒冷地区使用。

3）肼－甲醛改性天然胶乳　先在高氨胶乳中加入固定碱，通过充分排氨法将其氨含量降至0.1%～0.2%，再加入足量甲醛（去掉残余的氨并具有同肼反应所需的量），然后在慢速搅拌下加入水合肼。此时胶乳温度上升，大约15～20 min后，肼和甲醛便缩合成分散度很高的聚合物，得到肼－甲醛改性胶乳。这种胶乳具有优异的补强作用，其生胶膜有较高的黏度，硫化胶膜硬度较大，定伸应力、抗拉强度、抗撕裂强度和抗溶剂性能都有所改善。肼－甲醛改性胶乳适合于海绵胶、胶黏剂、地毯背衬、胶乳浸渍制品等的生产。

4）预硫化天然胶乳　即将加有稳定剂的离心浓缩胶乳与硫化剂胶状分散后加热至所需温度和规定时间，使胶粒内的橡胶分子交联，然后再通过澄清离心机除去剩余的硫化助剂而成。也可用类似的方法先硫化加氨鲜胶乳，然后离心，使胶乳浓缩和澄清两道工序一步完成。

英国Revertex公司生产的四种类型商品硫化天然胶乳的性能见表4.4-3。它们之间的主要差别是硫化程度不同，并反映在胶膜的定伸应力上。其中的低氨型，为中定伸硫化胶乳的一个变种，用低氨保存，专门用于胶乳含量不能太高的地方。从表中可以看出，硫化胶乳的特点是：稳定性高，抗拉强度好，老化性能优越，使用时基本上不需要加配合剂，成形后仅需干燥便可获得硫化胶膜。主要用于浸渍制品，例如医用手套、导尿管、橡皮奶头、家用手套、避孕套、气球、玩具等，也可用于地毯背衬、模铸制品和胶黏剂。

表4.4-3　Revertex公司的各种硫化天然胶乳的典型性能

项　目	低定伸（LR）	中定伸（MR）	高定伸（HR）	低氨（LA）
总固体含量/%	60.5	60.5	60.5	60.5
氨含量/%	0.6	0.6	0.6	0.3
pH值	10.5	10.5	10.5	10.0
黏度/MPa·s	55	65	80	65
机械稳定度/s	900	700	800	700
未老化的胶乳700%定伸应力/MPa	8.3	11.7	14.7	11.2
抗拉强度/MPa	29.9	29.4	28.9	26.5
扯断伸长率/%	1 000	900	850	950
在70℃×14 d老化后				
胶膜700%定伸应力保持率/%	60	75	80	75
抗拉强度保持率/%	65	75	95	75

5）阳电荷天然胶乳　天然胶乳的橡胶粒子本来是带阴电荷的，若先加适量的水稀释它，再加入5%干胶质量的阳离子肥皂（例如十六烷基三甲铵），并充分搅拌，便能将胶粒的电荷符号反转，制成阳电荷胶乳。也可先向胶乳中加入2%（干质量分数）的平平加“O”，再加酸将其pH值调至3～4，同样可制成阳电荷胶乳。阳电荷胶乳主要用于带阴电荷纺织物的浸胶，增加橡胶与纤维的附着力。也可与其他阳性乳浊液如沥青、水泥混合，用于铺路等。

1.2.2　合成胶乳

合成胶乳大多是由单体通过乳液聚合制得的水基胶乳，也包括由合成橡胶或树脂通过乳化-脱溶剂-浓缩的方法制得的胶乳，后者又称为人造胶乳。与天然胶乳相比，合成胶乳中不含其他非橡胶成分，不易变质、腐烂、发臭。因合成胶乳的颗粒较小、比表面积大，为保持胶乳稳定，需使用较多表面活性剂。合成胶乳的种类很多，主要有以下几种。

1）丁苯胶乳　丁苯胶乳是由不同比例的丁二烯和苯乙烯乳液共聚而制得的橡胶胶乳。其系列品种的结合苯乙烯含量可以从23%～85%，大批量生产的丁苯胶乳的结合苯乙烯含量在23%～25%，结合苯乙烯含量在80%～85%的高苯乙烯丁苯乳液称为高苯乙烯丁苯胶乳。一般方法制得的丁苯胶乳，其总固含量为30%～35%，某些产品要求总固含量在40%～50%左右，而高固胶乳则要求总固含量在63%乃至69%以上。

丁苯胶乳的生产方法总体上与丁苯橡胶的乳液聚合过程基本相同。对较高浓度的丁苯胶乳，制备中常将烃/水比提高。为增大胶乳粒子，可降低乳化剂用量，并相应延长聚合时间。为保证聚合体系的稳定性，在聚合过程中可采用多级聚合，即分批加入单体和乳化剂，在适当的转化率下再缓慢加入下段单体，进行下一级反应，并采用深度聚合方法，以免除脱气工序，可得到最终转化率98%的稳定胶乳。

丁苯胶乳的粒子尺寸通常比天然胶乳的小，故需较多稳定剂使之稳定，但丁苯胶乳不含蛋白质类物质，因而不会腐败，且结构均一，黏度变化不大。丁苯胶乳的硫化速度比天然胶乳慢，故需要的硫黄量较多。丁苯胶乳的生产者及牌号见表4.4-4。

表4.4-4　丁苯胶乳的产地、生产者及牌号

产地	制造公司	商品名	牌号
美国	DC	DOW LATEX	300；305；308；460；612；620；630；815；840；859；880；902
美国	DA	DAREX	C；3L；34L；620L；632L
美国	FP	BUTAPRENE	PL－12；PL－13；PL－14；PL－33；PL－44
日本	JS	JSR	0561；0590；0591；0601；0668；0670；0691；2105；2108
英国	IS	INTEX	100；105；164；177；191；082
法国	PL	UGITEX	2000；2006；2105；270；550；651；750；850
加拿大	P	POLYSAR	721；722；725；727；741；755

丁苯胶乳的力学性能要比天然胶乳差，胶乳中苯乙烯含量升高，其制品的抗张强度增大，伸长率降低。丁苯胶乳具有良好的耐热性能和耐老化性能，其耐热性优于天然胶乳，其制品老化后不发黏、不软化，但却变硬。

由于丁苯胶乳的粒子小，渗透性好，适合于浸胶制品，可用于轮胎帘线浸胶、纸张涂布、胶乳涂料、皮革处理、建筑材料、黏合剂等。丁苯胶乳用于纸张涂布等时，为提高涂层附着性等，常加入不饱和羧酸酯类单体，含氰基、酰氨基等的不饱和单体共聚。丁苯胶乳可与天然胶乳混合，广泛用作海绵制品。

2）丁苯吡胶乳　丁苯吡胶乳是丁二烯、苯乙烯和乙烯基吡啶的三元共聚物，其生产工艺与普通丁苯胶乳相同。丁苯吡胶乳一般以丁二烯、苯乙烯和2－乙烯基吡啶的单体配料比为70:15:15，以脂肪酸和松香酸盐作乳化系统共聚而得，是乙烯基吡啶类胶乳的主要品种。另一种丁苯吡胶乳以丁二烯、苯乙烯和2－甲基－5－乙烯基吡啶共聚而得。



丁苯吡胶乳的基本性能是：总固含量40%，相对密度0.98，pH值11.2，黏度33 mPa·s，表面张力52 dyn/cm，其机械稳定性良好，化学稳定性和低温稳定性均佳。丁苯吡胶乳的低温性能虽佳，但贮存温度最好保持在0℃以上，且不宜超过38℃；贮胶乳桶应密闭，以免水分挥发，并注意摇动。

丁苯吡胶乳由于增用了极性很高的乙烯基吡啶共聚单体，与丁苯胶乳相比，橡胶分子的极性得以增加，因而使橡胶与纤维（特别是人造丝、聚酰胺、聚酯等）之间的黏合能力大大提高，故丁苯吡胶乳是合成纤维与橡胶的优良粘接剂，其黏着力比天然胶乳和其他合成胶乳高得多。丁苯吡胶乳与天然胶乳相比，对人造丝黏着力可提高0.5倍，对尼龙和聚酯的黏着力可提高2倍。丁苯吡胶乳的生产者及牌号见表4.4-5。

表4.4-5　丁苯吡胶乳的生产者及牌号

产地	制造厂商	商品名	牌号
美国	General tire & Rubber	GENTAC	107
	Company	GENTAC	FS
	B. F. Goodrich	GOODRITE	2508
	Chemical Company	GOODRITE	2528
	Uniroyal Chemical	PYRATEX	1904
	Div. of Uniroyal Inc.	PYRATEX	5360
日本	Japan Synthetic	JSR	0650
	Rubber Co., Ltd.	JSR	0652
	Nippon Zeon	NIPOL	2508 FS
	Co., Ltd.	NIPOL	2518 FS
	Sumitomo Naugatuck	PYRATEX	
	Co., Ltd.		
德国	Chemische Francaise	BUNATEX	VP
	Goodyear S. A.		
法国	Firestone	FR－S	220
	France S. A.	FR－S	254
		FR－S	262
		FR－S	6415
加拿大	Polymer Co., Ltd.	POLYSAR	781

丁苯吡胶乳主要用来浸渍织物或各种轮胎所用帘线，特别是用于汽车、飞机轮胎帘线的浸胶以及运输带、传动带、高压管等要求黏合强度高的制品，也广泛应用在胶管、胶布、胶鞋等各种橡胶与复合制品中。为了降低胶乳的价格，常将丁苯胶乳或天然胶乳与丁苯吡胶乳并用，或将丁苯胶乳、天然胶乳与丁苯吡胶乳三者并用，用于轮胎帘线浸胶。帘线浸胶通常是将间苯二酚（R）－甲醛树脂（F）与丁苯吡胶乳或其并用胶乳（L）一起配成RFL处理液使用。其中人造丝处理液中的并用胶乳可按丁苯吡胶乳与丁苯胶乳的比例为20:80左右配制；而对尼龙来说，粘接比较困难，处理液的并用胶乳需丁苯吡胶乳与丁苯胶乳的比例在75:25左右。

3）羧基丁苯胶乳　羧基丁苯胶乳由丁二烯、苯乙烯及少量不饱和羧酸聚合而得。这些羧酸有丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸等。羧基丁苯胶乳相当于在丁苯胶乳中引入了羧基，改性的结果使胶乳的极性增大，并使原有聚合物分子链上增加了亲水的强极性基团（—COOH或—COOR）。由此胶乳的黏合性能得以提高，耐油、耐燃性能也有所提高，同时使胶乳具有良好的机械稳定性、冻融稳定性。

羧基丁苯胶乳一般在酸性（pH＝2～4）乳液中聚合。在生产上采用阴离子乳化剂，如烷基芳基磺酸盐、烷基磺酸盐或硫酸盐。其生产工艺与普通丁苯胶乳相同。

由于在丁苯共聚物中引入了羧酸作为第三单体，而羧基官能团能彼此交联使胶乳自硫化，故羧基丁苯胶乳可不用硫黄和促进剂硫化。羧基丁苯胶乳也可用非硫黄硫化体系进行硫化。羧基丁苯胶乳能与其他带官能团的物质发生交联，因此粘着力强，与纤维或无机填料的亲和性好。羧基丁苯胶乳广泛用于造纸工业、地毯工业、印染、涂料等行业，如纸张涂胶、轮胎帘线胶、无纺布黏合剂、服装衬里、泡沫制品等方面。

4）丁腈胶乳　丁腈胶乳是由丁二烯与丙烯腈经乳液共聚合而制得的胶乳。根据结合丙烯腈含量的不同，通常有低腈（25%）、中腈（33%）和高腈（45%）三个丁腈胶乳品级。

丁腈胶乳采用自由基乳液聚合法制得，其生产工艺与丁腈橡胶乳液聚合过程相似。常用的乳化剂为硬脂酸皂或改性松香酸皂，单体转化率一般为80%～90%。用对苯二酚和胺基甲酸盐终止聚合后，减压闪蒸回收未反应丁二烯，然后用蒸馏法回收未反应的丙烯腈。脱气后的胶乳再加入胺类防老剂和增加胶体稳定性的表面活性剂。

丙烯腈具有很高的极性，丁腈共聚物中丙烯腈含量越高，聚合物的极性越大，丁腈胶乳随丙烯腈含量增大，其黏合性能相应提高，耐油、耐溶剂性、定伸强度等也有所增加；但其热塑性、耐低温性能、耐水性、自黏性和介电性等则有降低的趋势。丁腈胶乳比天然胶乳的硫化速度慢，硫化时需要加入超促进剂和活性剂氧化锌，一般可采用硫黄2～3份，二硫代氨基甲酸盐1.5份以下，氧化锌2.5～5.0份。

丁腈胶乳的物理力学性能（抗张强度、定伸强度、撕裂强度等）较天然胶乳差，但优于丁苯胶乳。丁腈胶乳与天然胶乳及合成树脂相容性良好。丁腈胶乳中因含有氰基，其耐油性，耐溶剂性，耐磨性、耐热性、耐老化性、耐屈挠性良好，但耐湿性、耐电绝缘性能较差。丁腈胶乳粒子比天然胶乳小，易于渗到织物中去，与纤维、皮革等极性物质有良好的结合力，其粘合强度高。表4.4-6为丁腈胶乳的生产者及牌号。

表4.4-6　丁腈胶乳的生产者及牌号

产地	制造厂商	商品名	牌号
美国	XF	BUTAPRENE	N400；N401；N300；NF；NL；NI；NXM；
美国	GT	CHEMIGUM	235AHS；235BHS；235CHS；236；245AHS；245B；245CHS；246；247；248；250；260；200；520；550
美国	GC	HYCAR	1551；1561；1571；1512；1552；1562；1852；1577；1572；NL134；NL424；NL124；NL125
美国	US	NITREX	2612；2614；2615；2616；2620；2625；2630
美国	BC	POLYCO	423；428；563
美国	IL	TYLAC	2830；CD－1－78；1372；5040

丁腈胶乳在硫化制品方面可用于制造耐油制品、浸渍制品、胶管及胶丝等。丁腈胶乳由于具有优良的耐油性能，特别适合制造耐油制品，如耐油手套、耐油海绵及耐油涂料。丁腈胶乳耐油手套比氯丁胶乳手套更耐化学药品、耐穿刺和耐磨，而丁腈胶乳织物手套亦比皮革类型手套耐用。



丁腈胶乳在非硫化制品方面可用于无纺布、纸浆添加剂、纸张加工、表面涂层、石棉制品添加剂及胶黏剂。无纺布的固定方法以胶黏剂黏合为主，而丁腈胶乳对极性类纤维的黏着力较强，具有干洗性，因此是无纺布的理想胶黏材料。无纺制品十分广泛，可用作服装衬芯材料、医疗用手术衣、工业用过滤材料、隔音材料、电气绝缘材料以及用作人造革、合成革的底材等。丁腈胶乳在造纸工业上用于浸润纸张可以提高抗张强度、贴合强度、弹性及折性。

丁腈胶乳与三聚氰胺甲醛树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、聚氯乙烯等极性树脂有良好的相容性，可作为其改性剂。丁腈胶乳与乳液聚氯乙烯并用，可以提高制品的耐油性和韧性；与酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂混用，可以提高薄膜强度、定伸应力和硬度，增加附着力。在脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂用作纤维制品防皱涂饰剂及纸张上胶时，丁腈胶乳也是较好的改性剂。

为了提高生凝胶体和硫化胶的粘接强度和力学性能，丁腈胶乳多用羧基、胺基及胺基衍生物进行改性，其中最常用的是甲基丙烯酸。这类活性基团用量可达 10%，有自交联性质，也可与其他聚合物或添加物进行交联。

5）羧基丁腈胶乳　羧基丁腈胶乳是在丁腈胶乳中引入含羧基的共聚单元，使原有聚合物分子链上增加了亲水的强极性羧基，羧基官能团能彼此交联而自硫化。羧基丁腈胶乳通常由丁二烯、丙烯腈、甲基丙烯酸（含量 3%～10%）乳液共聚而得。

羧基丁腈胶乳的生产工艺与羧基丁苯胶乳相类似。物料的 pH 值是控制羧基胶乳硫化的重要因素，在 pH 值提高至 10.5～11.0 时，羧基丁腈胶乳的薄膜拉伸强度达到最大值。羧基丁腈胶乳的硫化温度一般在 135～148.9℃。羧基丁腈胶乳的另一特点是机械稳定性较未羧化的丁腈胶乳高。

羧基丁腈胶乳可以用多价金属氧化物如氧化锌、氧化铝进行硫化，亦能用树脂（如酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、环氧树脂及聚胺等）硫化。羧基丁腈胶乳用于无纺布可用氧化锌作交联剂，其用量低于使全部羧基交联的水平时，则硫化不完全，但过量又会降低薄膜的拉伸强度和定伸应力。通常羧基胶乳使用时要经中和处理，其中和程度也影响薄膜的拉伸强度。

羧基丁腈胶乳主要用于无纺布的黏合剂、耐油涂层、耐油浸渍制品及皮革处理。

6）氯丁胶乳　氯丁胶乳是由 2－氯－1，3－丁二烯经乳液聚合而制得的均聚胶乳，其中的反式 1，4－结构占绝对优势。

氯丁胶乳的聚合方法与氯丁橡胶乳液聚合类似，聚合后的胶乳需加入表面活性剂和稳定剂，并回收未反应的单体。氯丁胶乳的总固含量通常为 34.5%～61%，粒径为 50～190 nm，pH 值为 12。氯丁胶乳的颗粒比天然胶乳小，密度大。

多数氯丁胶乳中的聚合物是部分交联的不溶于芳烃溶剂的凝胶，有很高的门尼黏度。少数氯丁胶乳中的聚合物是能溶于芳烃溶剂的溶胶，门尼黏度较低。氯丁胶乳是常用松香酸钠作乳化剂的稳定胶乳，但长期贮存或在高温下，会随老化而不稳定，并自行凝固。导致不稳定的主要原因是聚合物的 1，2－结构发生水解放出 HCl，中和松香酸钠使 pH 值降低。加入 3%～5% 苛性钠溶液，可以吸收放出的 HCl 从而提高其稳定性。氯丁胶乳在室温通常可稳定 18 个月。0℃以下的低温可以使氯丁胶乳冻结，乳化剂破坏，难以加温恢复。

氯丁胶乳具有良好的成膜性能，耐燃性优越，耐油性仅次于丁腈胶乳，并具有较好的耐臭氧老化性能，黏合性能好，与其他胶乳、树脂共溶性好。氯丁胶乳的缺点是耐寒性差，电绝缘性欠佳。氯丁胶乳的生产者及牌号见表 4.4-7。

表 4.4-7　氯丁胶乳的生产者及牌号

产地	制造厂商	商品名	牌号
美国、英国	Du Pont Co.	NEOPRENE	60；400；450；460；571；572；601A；635；650；735；736；750；842A；950
美国、英国	Bayer Chemical Ltd.	PERBUNAN	C Latex；SK；GKM；MKB；4R
日本	DK	DENKA CHLOPRENE	LM-50；LM-60；LK-50；LA-60；LP-30
日本	SH	NEOPRENE	60；400；450；460；571；572；601A；635；650；673；735；736；750；842A；950

氯丁胶乳的综合性能较好，用途广泛，可用于浸渍制品、黏胶纤维、密封件、化工防护、海绵制品、橡胶丝、薄膜制品、涂料、胶黏剂、纸处理、水泥添加剂及沥青改性等。涂布氯丁胶乳作衬里，可防止铁制贮槽和管道被浓烧碱腐蚀。氯丁胶乳掺合到水泥中能提高水泥的抗化学品性、耐冲击性、耐屈挠性，并能使水泥与基底紧密贴合；掺和到沥青中可以改善其弹性、黏性、低温屈挠性并提高其软化点。

为改进氯丁胶乳的性能，可采用共聚胶乳的方法，如引入少量苯乙烯的共聚胶乳对改善低温性能很有效，与丙烯腈共聚可以改善胶乳的耐芳族溶剂的性能；也可在氯丁胶乳中加入改性剂，如加入酯类增塑剂如癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯可使胶乳的耐寒性能得到改善，加入酚醛树脂、脲醛树脂、聚氯乙烯等可对其进行补强，加入一定量的填充剂如碳酸钙或陶土，可提高氯丁胶乳制品的力学性能并降低成本。

7）聚丁二烯胶乳　聚丁二烯胶乳是由丁二烯乳液聚合而得的均聚胶乳；也可把顺丁胶做成溶液，加乳化剂使之乳化于水中，经除溶剂浓缩而得。聚丁二烯胶乳主要用作 ABS 树脂接枝的基础胶乳。由于 ABS 树脂中的结合苯乙烯和丙烯腈均是接枝于聚丁二烯橡胶骨架上的，因此聚丁二烯胶乳必须具有特殊的性质，对胶乳粒径及其分布和凝胶含量均有一定的要求。

聚丁二烯胶乳的聚合采用间歇法，在聚合过程中要求胶乳粒度均匀，不发生胶粒附聚。通常采用种子聚合法生产，其反应速度较快，单体转化率也高，颗粒增大效果较理想。

聚丁二烯胶乳的总固含量通常为 57%；pH 值 10.3；表面张力 40 dyn/cm；相对密度 0.95。聚丁二烯胶乳的化学、机械稳定性良好，宜用不锈钢作运、贮容器，否则与铁器接触发生降解，长期存放会发生膏化。

聚丁二烯胶乳硫化速度很快，宜采用硫黄、氧化锌、促进剂 MZ 硫化体系硫化。这种胶乳硫化胶虽然有硫化还原的倾向，但耐老化性能较好。表 4.4-8 为聚丁二烯胶乳的生产者及牌号。

表 4.4-8　聚丁二烯胶乳的生产者及牌号

产地	制造厂商	商品名	牌号
美国	GT	PLIOLITE	2104
	F	FR－S	2004
	GC	HYCAR	1870×3
日本	JS	JSR	0700
	JG	NIPOL	LX-111
加拿大	P	POLYSAR	710



聚丁二烯胶乳用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）树脂的接枝，可以改进丙烯腈-苯乙烯聚合物耐冲击性能及耐低温性能，并增加色泽。

8）聚异戊二烯胶乳 聚异戊二烯胶乳的分子结构与天然胶乳相似，主要为顺1，4-聚异戊二烯。与天然胶乳相比，聚异戊二烯胶乳只有微凝胶，不含支化结构，除含极少量的表面活性剂及防老剂外，不含其他非橡胶成分，纯度高，质量均一，机械稳定性好。

聚异戊二烯胶乳为人造胶乳，通常将含有10%～13%的顺1，4-聚异戊二烯溶液，用等体积的0.5%的松香水溶液进行乳化，然后除去溶剂，再经浓缩而得。

聚异戊二烯胶乳为白色和稍有味道的胶乳，其总固含量65.5%；pH值10.0～10.5；相对密度0.94；表面张力38 dyn/cm；黏度350 mPa·s；平均粒径750 nm；凝胶量0.01%。

聚异戊二烯胶乳结构虽与天然胶乳相似，但性能一般低于天然胶乳，能够部分取代天然胶乳，主要用于泡沫制品，浸渍制品以及胶黏剂。

9）丁基胶乳 丁基胶乳为人造胶乳，是将丁基橡胶在溶剂中制成溶液，加乳化剂使之乳化于水中，经除溶剂和浓缩而得。丁基橡胶是异丁烯和异戊二烯的共聚物，丁基胶乳所用橡胶中异戊二烯的摩尔含量约为1.5%～2.0%，分子结构的不饱和度低。溶解橡胶所用溶剂可以采用60号石油醚、己烷、环己烷或苯等，以便于汽提以除去溶剂。一般选择含15～18个碳原子的乳化剂，既有利于乳化，又有利于工艺操作和汽提时消泡。

丁基胶乳的总固体含量一般为55%～62%；pH值5.5～5.6；平均粒径500 nm；表面张力20～38 dyn/cm。丁基胶乳的机械稳定性和化学稳定性良好，多价金属离子、氢离子不会导致胶乳凝固，但水溶性的醇、酮、季铵盐能致使其胶凝。氯化铵、氯化钠等电解质能够显著影响丁基胶乳的黏度。丁基胶乳的硫化体系宜采用硫黄、氧化锌、二硫代氨基甲酸盐。

丁基胶乳由于不饱和度低，具有极好的气密性和耐透水性，耐化学腐蚀、耐热、耐天候和臭氧老化性能良好，但制品的抗撕裂强度和抗拉强度较低。表4.4-9为丁基胶乳的生产者及牌号。

表4.4-9 丁基胶乳的生产者及牌号

产地	制造厂商	牌号
美国	Enjay Chemical Co. Inc.	MD-600-55
美国	Enjay Chemical Co. Inc.	Esso Butyl Latex 80-21
英国	Esso Chemical Ltd.	Esso Butyl Latex 90-01

丁基胶乳可用于轮胎的帘线浸胶、抗腐蚀介质的制品、绝缘制品以及胶黏剂、织物处理、防水布、屋顶涂层及食品包装纸的涂层等。

10）乙丙胶乳 乙丙胶乳为人造胶乳，其制造方法与一般人造胶乳的制法类似，常用脂肪酸作乳化剂。乙丙胶乳包括二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶制得共聚胶乳。

乙丙胶乳具有良好的耐臭氧性和耐腐蚀介质性。主要可用作防腐层和织物浸渍等，也可用于纸张涂胶及涂料。

11）聚醋酸乙烯胶乳 聚醋酸乙烯胶乳由醋酸乙烯乳液均聚制得，为改善胶乳的性能，也可加入其他单体制得共聚乳液。

聚醋酸乙烯胶乳的制备常用聚乙烯醇作稳定剂，也可将聚乙烯醇和羟乙基纤维素并用。乳化剂多采用硫酸型或磺酸型，也可用非离子型乳化剂；引发剂采用过硫酸盐。聚合在pH值为4～6下进行。

聚醋酸乙烯乳液的固含量一般为55%～67%，pH值为5～6，粒径为100～1 000 nm，共聚乳液的平均粒径可达1 500 nm，产品中通常加有苯二甲酸酯增塑剂。

聚醋酸乙烯胶乳主要用作胶黏剂、涂料等，也可用于无纺布、地毯工业、建筑工业、制鞋、皮革等。固含量较高，平均粒径较大的聚醋酸乙烯乳液主要用于胶黏剂，用作涂料、纤维纸涂层的聚醋酸乙烯乳液的固含量为50%，平均粒径为100～200 nm。醋酸乙烯-丙烯酸酯或醋酸乙烯-乙烯共聚胶乳用于木工（家具或胶合板）的胶黏剂，具有高温（50℃）蠕变小，耐热黏合力强和耐碱的优点。

12）聚氯乙烯胶乳 聚氯乙烯胶乳是氯乙烯乳液均聚或与其他单体乳液共聚的胶体水分散体。聚氯乙烯均聚物的玻璃化温度为81℃，常温下较硬且不能成膜，需在150℃下增塑才能熔融。加入第二组分单体共聚进行内增塑，可以降低聚合物的玻璃化温度和熔融温度，常用的共聚组分有丙烯酸盐、马来酸盐、富马酸盐以及乙烯。

聚氯乙烯胶乳的总固体含量约50%，pH值为8.0，长期存放会发生水解，放出氯化氢，导致pH值下降。大多聚氯乙烯胶乳产品均加有增塑剂DOP（邻苯二甲酸二辛酯）。

聚氯乙烯胶乳主要用于纤维工业、纸及纸板涂层、纸浆添加剂、纸张浸渍、地毯背浆、胶黏剂及水基油墨等，用作纸张的涂层可以增加美观、改进耐磨性，并具有能洗涤的特点。聚氯乙烯胶乳还可利用其耐燃性开发各种阻燃制品。

13）聚偏氯乙烯胶乳 聚偏氯乙烯胶乳是指偏氯乙烯的共聚胶乳，主要是偏氯乙烯与氯乙烯、丙烯腈、丙烯酸及甲基丙烯酸的共聚物。偏氯乙烯均聚物应用很少。

聚偏氯乙烯胶乳的耐化学药品性，耐氧、水蒸气的渗透性，不燃性和耐水性都好。广泛使用于防潮纸、合成纤维、薄膜、铝箔、纸板、水泥养护及涂料等方面。

14）聚氨酯胶乳 聚氨酯胶乳是聚合物分子中有氨酯基的一系列聚氨酯聚合物的水分散乳液。

聚氨酯胶乳所形成的胶膜强度高，耐磨，耐溶剂，主要用于涂料、薄膜及胶黏剂方面。

15）聚硫胶乳 聚硫胶乳是聚硫橡胶在水介质中的分散体。

聚硫胶乳和聚硫橡胶一样具有良好的耐臭氧、耐油、耐化学药品和耐低温性能，对钢铁、硅酸盐水泥、玻璃和木材等材料具有良好的粘接性，在石油工业、建筑工业中用作为耐油（或防腐）涂层和密封填料（如窗框等添缝材料），特别适用于作非金属油罐的防渗涂料。

聚硫胶乳可以和很多树脂乳液如聚烯烃、聚酯、酚醛树脂、偏氯乙烯-丙烯腈共聚树脂、聚氨酯树脂等以任何比例混合并用以改善其耐油性及粘接性。

16）聚丙烯酸酯胶乳 聚丙烯酸酯胶乳采用乳液法进行聚合，广泛使用的单体有丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯等，酯基链愈长，所得聚合物愈软。聚丙烯酸酯胶乳一般固含量为40%～65%，粒径100～500 nm。美国杜邦陶氏弹性体公司UCAR丙烯酸酯胶乳牌号见表4.4-10。

聚丙烯酸酯胶乳的皮膜透明，光泽、耐天候、耐热、耐水性均好，易着色，与颜料的粘接性好，加工工艺性也较佳。

聚丙烯酸酯胶乳可用于织物背涂和处理、粘接无纺布、纸张涂层及水性油墨，也大量用于皮革处理，在建筑工业上可用作水泥添加剂、防腐基料。聚丙烯酸酯胶乳的涂料应用性能比醋酸乙烯共聚物好，因颗粒较细，与颜料的粘接性好，流动性也好，但匀饰性较差。



表 4.4-10　美国杜邦陶氏弹性体公司 UCAR 丙烯酸酯胶乳牌号

牌号	总固含量/%	黏度/MPa·s	最低成膜温度/℃	玻璃化温度/℃	用途
154S	60.0	300	<0	-4	建筑涂料、胶黏剂
163S	58.0	200	<0	-11	胶黏剂
185RG	51.0	600	4	9	胶黏剂
412	47.0	50	11	13	建筑产品
413	47.0	50	11	13	建筑产品
435	45.0	60	13	19	工业涂料
441	45.0	65	18	23	工业涂料
625	50.0	500	12	14	建筑涂料、工业涂料
626	50.0	300	20	25	建筑涂料、工业涂料
627	43.5	550	9	15	建筑涂料
629	55.0	700	9	5	建筑涂料
651	65.0	500	9	12	建筑涂料、工业涂料
DT100	60.0	1 000	14	19	工业涂料
9037	51.5	450			胶黏剂
9042	55.5	500			胶黏剂
9181	56.5	450			胶黏剂
9188	57.0	200			胶黏剂、建筑产品
9189	52.5	325			胶黏剂
9191	52.5	250			胶黏剂
9569	57.5	900			胶黏剂

17）氟橡胶胶乳　氟橡胶胶乳包括弹性体胶乳和树脂乳液。一般含氟聚合物可以用三氟氯乙烯、偏氟乙烯及六氟丙烯等单体进行二元或三元共聚。

氟橡胶胶乳具有突出的热稳定性、化学稳定性和抗氧性，这是由于胶乳大分子结构的碳链外侧含有氟原子所致。

氟橡胶胶乳主要用作纤维粘接剂、涂层、浸渍石棉垫片、模制材料等。

18）聚四氟乙烯胶乳　聚四氟乙烯胶乳由四氟乙烯以过氧化物作引发剂乳液聚合而得。其性质是，胶粒直径 50～500 nm；总固含量约 30%，还可进一步用电泳法浓缩。

聚四氟乙烯胶乳具有优越的耐热、耐化学药品性能，不吸水，可以在 300℃下连续使用，不受氧、臭氧、紫外光及天候的影响。但熔融碱金属会破坏聚四氟乙烯胶乳，能使其放出氟。

聚四氟乙烯胶乳主要用于金属及其他材料的涂层。这种涂层具有不黏、不吸潮、摩擦因数低、耐磨的特点。

19）硅胶乳　硅胶乳是以聚硅氧烷为弹性体的胶乳，主要用于医疗卫生制品及食品工业。

2　胶乳制品生产过程

2.1　原料选择

2.1.1　配合剂的选择

胶乳的品种较多、用途广泛，不同产品的制造工艺和性能对其要求也有所不同，故应根据具体产品的需要选择适当的配合剂及其用量，既保证产品具有优良的质量性能，又能满足加工工艺的要求。选择配合剂的一般原则如下。

1）配合剂不得对胶乳的工艺性能特别是稳定性产生不利影响。

2）尽量选择具有协同效应的一些配合剂，避免使用相互之间有不利影响的配合剂。

3）使用无毒（或低毒）、无污染、不易析出的配合剂。

4）尽量选择价廉易得的配合剂。

胶乳所用配合剂中稳定剂、分散剂、乳化剂、增稠剂和凝固剂等主要是为改善胶乳制品加工工艺使用的配合剂，应根据胶乳的特点、制品的加工方法和工艺条件来进行选择。

胶乳配合剂中硫化剂、促进剂、活性剂和防老剂等，主要用于改善制品的性能，应根据胶乳制品的使用要求进行选择，选择原则与一般橡胶的配合类似，同时应注意胶乳的特点。一般采用硫黄为硫化剂，在天然胶乳中用量一般为 1～2 份，在丁苯胶乳中用量可适当增加；在氯丁胶乳中可用氧化锌和硫脲作硫化剂，氧化锌用量一般为 5 份。促进剂多用超速促进剂和水溶性促进剂，因胶乳硫化温度较低，如二硫代氨基甲酸盐类、秋兰姆类等，天然胶乳一般用量为 1～2 份。胶乳中最常用的活性剂为氧化锌，能有效提高促进剂的活性并减少其用量。对于某些特殊要求的胶乳制品，为提高其低温性能，可加入增塑剂邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二辛酯等。对要求耐酸碱的制品或为了降低成本，可加入一定量的硫酸钡或滑石粉及碳酸钙等作填充剂。

2.1.2　特殊胶乳制品的原料选择

通常胶乳制品可根据其具体要求设计生产配方，并选择原材料，但反过来，也需根据原材料的差异调整生产配方。对于一些需要在特殊条件下使用的制品，由于其专用性能要求较高，其原材料的选择还应有相应的考虑，扼要介绍如下。

1）耐寒制品　一般选择橡胶分子比较柔顺的非极性胶乳，如天然胶乳、顺丁胶乳等。为了提高胶膜的耐寒性，可采用硫酸使天然橡胶分子产生顺反异构化，将一部分顺式结构变为反式结构，降低分子链的规整性和结晶倾向。此外，在胶料中加入癸二酸二辛酯、磷酸三丁酯等增塑剂，使橡胶分子间的距离增大，降低分子间的作用力，能提高橡胶分子的柔顺性，改善胶膜的耐寒性能。

2）阻燃制品　阻燃作用主要是隔绝制品燃烧所需要的氧和热源。因此，阻燃制品的胶料必须在受热时放出卤素、二氧化碳、氨、氯化氢等不燃气体，隔离氧和热源，或含有热阻值大的填充剂，使制品不易燃烧。一般选择氯丁胶乳生产阻燃制品。在天然胶乳中加入含磷、溴、氯、氮元素的化合物或有阻燃作用的增塑剂如氯化石蜡、磷酸三甲苯酯等均能提高制品的耐燃性。

3）耐酸碱制品　大多数橡胶本身都能耐中等浓度以下的酸、碱溶液，其中，高饱和丁基胶乳具有良好的耐酸碱性。要提高制品的耐酸碱性，关键在于选择耐酸、碱的配合剂，如采用二硫代氨基甲酸锌类有机锌盐代替可与酸碱反应的氧化锌，并加入硫酸钡、滑石粉等耐酸碱助剂，所得制品具有较好的耐酸碱性。

4）耐屈挠龟裂制品　乳胶制品的弹性越好，其耐屈挠龟裂性就越高。一般选择弹性好的天然胶乳，也可采用氯丁胶乳和聚异戊二烯胶乳等合成胶乳。还可加入能提高耐屈挠龟裂的防老剂，如防老剂 4010、2246、SP、AW 等，不使用填充剂和增塑剂。

5）耐电性制品　天然橡胶属非极性橡胶，具有良好的绝缘性。但天然橡胶中含有亲水性物质如蛋白质、水溶物和无机盐等，容易降低天然橡胶的绝缘性。因此，若以天然胶乳生产耐电性制品应选用纯化天然胶乳，并且尽可能采用非水溶性的和吸水性低的胶乳。



6）高定伸制品　制品的定伸应力主要取决于其硫化胶的交联密度、所含的填充剂、增塑剂。采取二硫代氨基甲酸盐（或秋兰姆）与噻唑类促进剂并用的硫化体系，能显著提高胶膜的定伸应力；增加硫化剂、促进剂，以及氧化锌的用量，可提高交联密度，从而增大制品的定伸应力；也可通过添加部分填充剂，以提高制品的定伸应力。

7）低定伸制品　低定伸制品应采取低硫配合，减少氧化锌用量，降低硫化胶交联密度。加入增塑剂，减少橡胶分子之间的作用力，也可降低制品的定伸应力。

8）高挺性制品　在胶料中加入适当的填充剂，提高胶膜的硬度，从而能提高产品的挺性。也可对制品表面进行氯化处理，经氯化处理的制品，不仅提高了挺性，而且能使表面光滑美观。

2.2　配合剂加工

胶乳是水基的胶体分散体系，加入的各种配合剂应在胶乳中良好地分散并保持稳定状态。但胶乳工业所使用的配合剂，只有少部分是水溶性的，可以直接加入胶乳中。而大部分配合剂都是不溶于水的液体或固体粉末，如果直接加入胶乳必然造成分散不均匀、分层、沉淀、胶凝等，严重影响制品的加工和性能。故配合剂在加入胶乳前通常须对其进行加工处理，使其成为水基分散体的形式，然后再加入到胶乳中进行均匀的混合。根据配合剂的状态和水溶性差异，常用的处理方式如下。

1）水溶性的固体或液体配合剂　一般将其溶解配制成水溶液加入胶乳中。

2）不溶于水的固体粉状配合剂　如硫黄、氧化锌、填充剂等，可将其研磨成粒子细而均匀、不易附聚和沉降的悬浊液或胶状水分散体。制备过程中，为使配合剂粉末易于湿润和研磨，并保持磨细粒子的分散状态，还必须加入适当的分散剂和稳定剂。酪素和明胶能在粒子表面形成保护膜，氢氧化钾能使粒子具有相同电荷而相互排斥；阿拉伯胶能增加体系黏度，阻碍粒子的沉降或聚集。配合剂悬浊液的浓度一般为 30% ~ 50%，浓度较大可以减少对胶乳的稀释作用，但浓度太高，粉末配合剂的湿润和研磨效果较差，也不利于在胶乳中的均匀分散。各种配合剂可采取混合研磨，也可采取分别研磨或分组研磨后再根据配方加入。

3）非水溶性的液体或半流体配合剂　可以制成水基乳浊液。制备时应注意选择乳化剂的品种和用量。乳化剂一般为表面活性剂，含有亲油和亲水两部分，易于分布在油相和水相的界面，有助于乳浊液的形成和稳定。根据被乳化品种的不同，乳化剂的用量一般为 1% ~ 10%。制备方法可以先将乳化剂溶于水中，在高速搅拌下，将油慢慢加入；也可先将乳化剂加入油中，然后再与水混合；还可分别将脂肪酸加入油中，碱溶于水中，然后将两者混合，在界面生成表面活性剂脂肪酸皂。乳浊液的浓度一般为 20% 左右，浓度愈高愈不稳定，静置一定时间后可能出现分层。

2.2.1　加工设备

制备配合剂悬浊液及乳浊液的常用设备主要有球磨机、振荡球磨机、砂子磨、胶体磨、高速匀浆泵等。

1）砂子磨　在配合剂加工设备中，砂子磨具有效率最高、结构简单、操作方便、占地面积小、分散体的粒子细、研磨时间短（一般不超过 10 h）等特点，因而应用较普遍。砂子磨一般包括高速电机带动的搅拌器、玻璃珠以及容器等三部分。通过搅拌器高速搅拌配合剂与玻璃珠，利用玻璃珠之间、玻璃珠与搅拌器以及容器壁之间互相撞击、摩擦，使配合剂磨细。

砂子磨所用玻璃珠的直径为 0.5 ~ 3 mm，用量约为罐体的三分之一，每次研磨的分散体容积约为罐体的一半。一般销售的玻璃珠已经按一定比例将大小不一的玻璃珠混在一起，否则应自行搭配。研磨硫黄分散体时，直径 0.5 ~ 1.0 mm、1.00 ~ 2.0 mm 以及 2.0 ~ 3.0 mm 的玻璃珠分别为 50%、25% 和 25%；研磨促进剂和防老剂分散体时可采用直径为 0.5 ~ 1.0 mm 和 2.0 ~ 3.0 mm 的玻璃珠各一半。

2）球磨机　球磨机一般包括机架、球磨罐和瓷球等三部分，机架同时也是传动装置，分为直接传动和间接传动。球磨罐为陶瓷制品，瓷球为大小不同的硬质瓷球或天然鹅卵石。传动装置使球磨罐转动，球磨罐内的瓷球之间互相撞击和摩擦使配合剂研细。球磨机虽然研磨效率较低，要制备大量分散体时，需要的数量较多，但设备投资少，易于管理，是制造分散体应用较广的设备。

工业上使用的球磨机，容量小的仅 5 ~ 10 L，容量最大的可达 450 L，一般将小球磨罐横置于由电动机带动的滚轮上转动，有的将数个球磨机连接为一组，置于同一轴带动的滚轮上或用两个包有橡胶皮的长滚轮作为转动工具。这样设计的球磨机，操作方便，不必停机便可将球磨罐取出或置换。容量大的球磨机，一般是单个球磨罐安置于由电动机传动轴所转动的框架中，球磨罐沿它的水平轴转动，水平轴则安装在两端支撑的轴承中。

球磨机的效率与球磨罐的转速、各种大小的研磨球的比例、研磨料容积和研磨球容积之比等因素有关。一般来说，大球比例为 20%，中、小球各占 40%，如表 4.4-11 所示。瓷球装载量一般为球磨罐容积的三分之一至一半，物料与瓷球的总容积占球磨罐容积的 60% ~ 70%。球磨机的转速应小于使瓷球因离心力而保持在原位置的临界速率的一半，这样瓷球就不会随罐体一起旋转，从而达到研磨效果。球磨机的转速应随罐体直径的增大而减小。球磨机的转速与球磨罐直径之间的关系为：

$$V = (260 \sim 320)/D^{1/2} \tag{4.4-1}$$

式中，V 为球磨机转速，r/min；D 为球磨罐直径，cm。

表 4.4-12 为球磨罐容积与转速的关系。

表 4.4-11　不同大小瓷球的比例

瓷球直径/cm	容积/%
0.6 ~ 1.0	40
1.2 ~ 2.0	20
2.5 ~ 4.0	20
5.0 ~ 6.5	20

3）振荡球磨机　振荡球磨机是利用振荡装置使球磨罐内的瓷球互相撞击、摩擦、跌落，从而达到对物料产生研磨作用。振荡球磨机的研磨效率比同容积的球磨机高 3 ~ 4 倍，但噪声较大，除个别难以研磨的配合剂外，一般很少采用。

表 4.4-12　球磨罐容积与转速的关系

球磨罐容积/L	转速/r·min^{-1}
5	50 ~ 55
10	45 ~ 50
20	45 ~ 50
40	40 ~ 45
100	35 ~ 40
200	30 ~ 35

4）胶体磨　胶体磨既用于研磨分散体，也可用于制备乳浊液。胶体磨是利用高速回转盘与固定壳之间的剪切应力使配合剂分散、研磨以及乳化，分为冲击式胶体磨和摩擦式



胶体磨，其操作原理都相同。回转盘与固定壳之间的缝隙越小（可调到 0.05 mm）时，乳浊液的颗粒也越小，乳化效率越高，但功率消耗则越大。胶体磨的效率高，但价格昂贵，容易带入空气，形成大量的气泡。

5）乳化设备　采用一个桶，外加一搅拌器即可制备少量较粗的乳化剂。对于生产量比较大、颗粒细小、稳定性高的乳化剂，应采用专门的乳化装置。如工业生产中常用的匀化器，原理是利用很高的压力将待乳化的混合物从一个小孔中挤出，分为单级和双级。

2.2.2　配合剂分散体的制备

1）配合剂研磨的原则　将不溶于水的粉状配合剂制备水分散体时，对不同的配合剂，应选择适当的分散剂及其用量；同时，不同的配合剂所配制的分散体浓度不一定相同，应根据黏度确定浓度。浓度太高，分散体黏度过大，不仅影响研磨效率，而且加在胶乳中较难分散均匀；浓度太低，配合剂容易沉降，并有可能稀释胶乳。此外，制备水分散体应使用去离子水，以免制备的分散体加入胶乳时影响胶乳的稳定性；除用于阳电荷胶乳者外，分散体的 pH 值必须调至 8 以上，避免破坏胶乳稳定性，最好加入适量稳定剂。

配合剂水分散体可以单独研磨、分组研磨以及混合研磨。不同配合剂单独研磨的主要优点是研磨效率高，容易磨碎的配合剂，在短时间内便可研磨好，设备利用率高，便于组成多种配方，适合于实验室研究配方或配合剂比例尚未确定的生产小试；不足之处是配合剂的比例有时不易控制准确。将各种配合剂混合在一起进行混合研磨的优点是操作简单，管理方便，各配合剂的配比准确，适合于配方已经确定或单一产品的生产。对基本相同的几个配方，若将组成和配比相同的几种配合剂作为一组，组成不同的配合剂作为另一组分组进行研磨，其优缺点介于单独研磨和混合研磨之间，多用于生产单一品种而色泽不同的产品。

实际生产中，一般将硫化剂、促进剂、活性剂等组成硫化混合料一起研磨，而将着色剂、填充剂等混合在一起研磨。当然，有时为了避免配合胶乳停放期间硫化程度加深，常常将一部分促进剂单独研磨，留在胶乳使用之前加入。

2）常用分散体的配方　各生产厂家研磨硫黄、氧化锌等分散体的配方不一定相同，表 4.4-13 主要引用了《橡胶工业手册》第 5 分册中列出的各种配合剂的研磨配方、研磨条件以及控制指标，以供参考。

表 4.4-13　常用分散体的配方和制备条件

原材料	50% 硫黄	50% 氧化锌	32% 碳酸锌	50% TMTD	50% TMTD	50% TMTD
硫黄	50	—	—	—	—	—
氧化锌	—	50	—	—	—	—
碳酸锌	—	—	32	—	—	—
促进剂 TMTD	—	—	—	50	—	—
促进剂 PZ	—	—	—	—	50	—
促进剂 ZDC	—	—	—	—	—	50
酪素	2	2	2	2	2	2
氨水（11.5%）	1.15	1.15	—	—	—	—
分散剂 NF	—	—	1	1.15	1.15	1.15
软水	适量	适量	适量	适量	适量	适量
合计	100	100	100	100	100	100
球磨机（65～85 r/min）研磨/h	60 以上	60 以上	48 以上	—	48 以上	48 以上
总固体/%	52～58	52～58	—	51～57	51～57	—
沉降量/mg·h⁻¹	260	240	—	120	70	—

续表 4.4-13

原材料	50% M	40% ZMBT	40% DM	50% DOD	50% DNP	50% DBH
促进剂 M	50	—	—	—	—	—
促进剂 ZMBT	—	40	—	—	—	—
促进剂 DM	—	—	40	—	—	—
防老剂 DOD	—	—	—	50	—	—
防老剂 DNP	—	—	—	—	50	—
防老剂 DBH	—	—	—	—	—	50
酪素	2	—	1.6	2	2	2
氨水（11.5%）	—	—	—	—	—	—
分散剂 NF	1.15	1.73	0.92	—	1.15	1.15
氢氧化钾	—	1	—	1.15	—	—
软水	适量	适量	适量	适量	适量	适量
合计	100	100	100	100	100	100
球磨机（65～85 r/min）研磨/h	48 以上	24 以上	48 以上	48 以上	48 以上	48 以上
总固体/%	49～55	—	—	50	—	—
沉降量/mg·h⁻¹	200	—	—	—	—	—

原材料	50% 陶土	40% MB	50% 炭黑	50% 颜料	50% 硅氟化钠
陶土	20	—	—	—	—
防老剂 MB	—	50	—	—	—
炭黑	—	—	20	—	—
颜料	—	—	—	25	—
硅氟化钠	—	—	—	—	50
酪素	—	2	0.6	1.25	—
氢氧化钾	—	0.25	0.25	—	1.25
分散剂 NF	—	1.15	0.69	0.72	—
磺化蓖麻油	—	0.31	—	—	—
拉开粉 BX	—	—	0.08	—	—
硅酸钠	1	—	—	—	
软水	适量	适量	适量	适量	适量
合计	100	100	100	100	100
球磨机（65～85 r/min）研磨/h	—	—	72 以上	26 以上	36 以上
总固体/%	21～27	—	—	—	—
沉降量/mg·h⁻¹	180	150	—	—	—

研磨好的配合剂分散体在贮存过程中往往会发生沉淀、聚结的现象，一旦出现聚结，很难使已磨细的配合剂再恢复到原来的分散程度。因此，应将配合剂充分磨细，提高分散



程度；应适当提高分散体浓度和黏度，降低配合剂下沉趋势；最好再加入适量的稳定剂，适当提高分散体的pH值，并定期对分散体进行慢速搅拌。

2.2.3 配合剂乳化液的制备

不溶于水的液体或半流体配合剂必须在乳化剂作用下，制成乳化液后才能加入胶乳。乳化液分为水油型（即以油为分散相，水为连续相）和油水型（以水为分散相，油为连续相）两种类型，形成哪种乳化液，取决于油与水的比例、乳化剂种类等。胶乳工业中使用的乳浊液主要是水油型。

乳化剂几乎都是表面活性剂，其乳化性能取决于其亲水性和亲油性的比值，即亲水亲油平衡值（HLB值）。各种表面活性剂的HLB值均可按下式计算：

$$HLB = 11.7\lg\frac{M_w}{M_o} + 7.0 \qquad (4.4\text{-}2)$$

式中，M_w 为表面活性剂亲水基团的分子量；M_o 为表面活性剂亲油基团的分子量。

显然，当乳化剂的亲水和亲油基团活性相当，即 M_w 等于 M_o 时，HLB等于7.0。因此，当乳化剂的HLB值在8～18，亲水性基团强于亲油基团，可用作水油型的乳化液的配制；相反，用于配制油水型乳化液的乳化剂，亲油基团应强于亲水基团，即HLB值应在3～6。

乳化剂的种类和用量对乳化液的质量有很大影响，一般来说，乳化剂与被乳化配合剂的HLB应比较接近，亲油基结构应尽可能相似，一些配合剂的水油型乳浊液对乳化剂HLB值的要求见表4.4-14。

表4.4-14 部分配合剂配制水油型乳浊液所需的HLB值

配合剂名称	HLB值	配合剂名称	HLB值
油酸	17	十～十二醇	14
硬脂酸	17	羊毛脂	12
月桂酸	16	芳烃矿物油	12
亚油酸	16	硅油	10.5
四氯化碳	16	石蜡	10
蓖麻油	10	烷烃矿物油	10
邻苯二甲酸二乙酯	15	氯化石蜡	8

乳化剂的HLB具有加合性，因此，如果被乳化的配合剂没有合适的乳化剂时，可通过加合原则，由两种（以上）乳化剂组成复合乳化剂以达到所需HLB值的要求。此时，可按各乳化剂的重量平均计算复合乳化剂的HLB值。表4.4-15为常用的亲水/亲油基团的HLB值。

表4.4-15 常用乳化剂的亲水/亲油基团的HLB值

亲水基团		亲油基团	
—SO_4Na	38.5	甲基－次甲基	0.48
—COOK	21.1	—（C_3H_6O）—	0.15
—COONa	19.1	—CF_2—	0.87
—SO_3Na	11.0	—CF_3	0.87
—N（叔胺）	9.4		
酯	2.4		
—COOH	2.1		
—OH	1.9		
—O—	1.3		
—（C_2H_4O）—	0.33		

（1）乳化液的配制

配制乳浊液的一般方法都是对被乳化的配合剂、乳化剂和水的混合物，通过高速搅拌器、胶体磨或匀化器施加强力，使配合剂变成细粒，在乳化剂的作用下，热力学不稳定的体系能保持为准稳定体系。乳化剂的作用主要是吸附于配合剂粒子与水的界面，使界面能降低，防止配合剂粒子互相碰撞而合并。部分乳化剂可在粒子表面形成双电层，从而防止配合剂粒子相互接近而发生凝聚。乳化剂与配合剂、水的混合方式主要有三种。

1）将乳化剂溶于水中，在激烈搅拌下将被乳化的配合剂加入，即可得到水油型乳浊液，其粒子较粗，大小不均匀，稳定性较差。

2）将乳化剂溶于被乳化的配合剂中，混合均匀后再加入水中，即可得到水油型乳浊液，其颗粒大小比较均匀，稳定性较好。

3）将脂肪酸和碱分别溶于被乳化配合剂和水中，再混合在一起，随即在两相的界面会生成初生态皂而进行乳化，其乳化效果最好。

配制乳化液时，应尽量缩小两相的相对密度之差，尽量使乳浊液粒子变细，并利用增稠剂提高连续相（水相）的黏度，以提高乳化液的稳定性。乳化剂的用量通常为被乳化物质的1%～15%，如油酸钾的用量通常为3%～5%，油酸铵用量一般为3%～10%，平平加“O”、油酸三乙醇胺用量则为5%～15%。几种典型的乳浊液配方见表4.4-16。

表4.4-16 常用乳浊液的配方

原材料	20%固体石蜡	50%液体石蜡	20%羊毛脂	33%邻苯二甲酸二丁酯	50%机油
固体石蜡	20	—	—	—	—
液体石蜡	—	50	—	—	—
羊毛脂	—	—	20	—	—
邻苯二甲酸二丁酯	—	—	—	33.34	—
机械油	—	—	—	—	50
20%平平加“O”	—	—	—	1.66	0.25
油酸	4.8	4	7	—	—
三乙醇胺	1.2	2	5	—	0.25
软水	74	44	68	60	48.05
皂土	—	—	—	—	1
20%氨水	—	—	—	5	0.45
合计	100	100	100	100	100

（2）乳浊液的质量检验

在一杯清水中滴数滴乳浊液，搅拌后无油珠上浮时，即可认为乳浊液的乳化效果良好。或者将制备好的乳浊液静置观察或进行离心，如果长时间静置或离心后无分层现象，即说明乳化效果良好。

2.3 胶乳的配合

胶乳配合是将各种配合剂的水基溶液、分散体和乳浊液与胶乳均匀混合，以获得所需的配合胶乳。胶乳的配合质量既影响工艺性能，也直接影响制品的质量。为使配合胶乳质量均一、性能稳定、符合产品及工艺要求，须注意配合时应使用软水；配合剂的水分散体应呈中性或所带电荷与胶乳粒子表面电荷相同；配合剂分散体浓度应尽量地高，以免稀释



胶乳。

配合胶乳主要用于加工制造气象气球、注模制品及胶乳海绵制品等。

2.3.1　配合设备

胶乳的黏度较低（低于 100 MPa·s），故配合剂在胶乳中分散所消耗的机械动力相对要小很多。因此，胶乳配合用的设备都属轻型设备。

胶乳配合常用的是固定式装有搅拌桨叶的可调速搅拌器。混合速率取决于胶乳的稳定性，如胶乳稳定性较高，可采用高速混合；稳定性较低或黏度较高时，则可采用低速混合。配合黏度很高的胶乳，宜采用具有行星式运动的混合搅拌器进行。任何情况下，桨叶与容器的底部和侧壁之间都不能发生摩擦。

配合胶乳的容器一般为不锈钢、搪瓷类，其余金属制造的容器应涂覆惰性涂料。常用的带加热夹套的不锈钢容器，既可用于胶乳配合，也可以进行胶乳预硫化。配合的容器应装有输入胶乳和排放配合胶乳的不锈钢（或塑料）管道，阀门最好也用不锈钢制造。为了使阀座不易堵塞或粘着，一般采用栓塞阀门。为了在阀门堵塞时便于修理，可在阀门两端装上旁通阀。

凡与胶乳接触的配合设备，不应含有铜或黄铜，以免污染橡胶，导致老化。

2.3.2　配合操作

1）预处理　刚生产的天然橡胶离心法浓缩胶乳不宜用来制造制品，必须贮存（陈化）一定时间后才能使用。通过陈化可使胶乳类脂物等水解转变成高级脂肪酸，从而提高胶乳机械稳定性，确保工艺稳定；同时，蛋白质自然水解，被表面活性高的高级脂肪酸取代。在胶乳制品成形时，胶粒表面吸附的高级脂肪酸容易与锌离子、锌氨络离子或凝固剂的阳离子反应，生成不溶性肥皂，促使胶乳胶凝。胶乳陈化一般在常温下进行，适当加热（如 50℃），可以加速胶乳非橡胶物质的变化，提高陈化效果。

生产海绵制品的配合天然胶乳，氨含量不能太高。因此，采用氨保存天然胶乳生产海绵类制品时，配合前必须进行除氨的预处理。生产中一般采用边搅拌胶乳边向其表面鼓风的方法，将从胶乳中逸出的氨迅速驱走，直至氨含量降至需要水平为止。也可采用甲醛中和法进行除氨，先在胶乳中加入适量的不挥发性稳定剂（如氢氧化钾等），混合均匀，再在不断搅拌下慢慢加入一定量 38% 的甲醛溶液，通过甲醛与氨水缩聚反应，使氨含量降低。

此外，胶乳在与配合剂混合前应进行过滤，去掉凝块和杂质。

2）配合　胶乳配合时，搅拌不宜过快，应在慢速搅拌下加入配合剂，以免剧烈搅拌产生大量气泡影响产品质量，必要时可加入 0.2% 左右的正丁醇等消泡剂。

胶乳的配合方法可以是先在过滤除去了凝块和杂质的胶乳中，加入稀释水及稳定剂，然后依次加入硫化剂、促进剂、防老剂、活性剂、填充剂、着色剂、增稠剂、消泡剂等，继续搅拌 10～20 min 以保证充分混合均匀。对于不同的制品，配合剂加入胶乳的顺序不完全相同。例如生产海绵用天然胶乳，应在胶乳起泡后，即最后才加氧化锌、硅氟化钠。

也可按配方预先称好所需的稳定剂和各种配合剂，混合均匀后一起加入到胶乳中搅拌混合至均匀。

有时还可先取一部分胶乳按配方要求将稳定剂和配合剂分散体加入，搅拌均匀成母胶，再将母胶加入到剩下的另一部分胶乳中，搅拌混合均匀，如用于某些配合剂对胶乳有絮凝及增稠的场合。

为保证性能的稳定和满足生产工艺的要求，配合胶乳须经过除泡、熟成和检验后才能投入使用。将配合胶乳在室温下静置一定时间，即可使气泡上浮而自行逸去，也可加入适量消泡剂，进行除泡。将配合胶乳在室温下除泡时，也会同时发生熟成。熟成即指在一定的温度下将配合胶乳停放一定时间，使胶乳粒子充分与配合剂接触扩散。熟成温度与时间随制品的要求而不同，一般可在常温停放 24 h 以上，或加温加速熟成如提高温度至 40℃左右停放 3～4 h。熟成可使配合胶乳的粘度、硫化程度等趋于稳定，避免胶乳成膜不均匀及产生皱纹和龟裂等，并使部分残余配合剂沉降，从而改进工艺性能及产品的使用性能。表 4.4-17 和表 4.4-18 分别为天然橡胶配合胶乳的配方和熟成过程中一些性能的变化。配合胶乳的适宜熟成时间受温度高低、配方、工艺不同等因素的影响，机制也很复杂，最好通过试验来确定。熟成时宜用密封的容器，以减少氨的挥发和胶乳结皮等。

表 4.4-17　配合天然胶乳的配方

物料	用量
浓缩天然胶乳	100
硫黄	1.8
氧化锌	0.45
三乙醇胺	0.5
硫醇基苯并噻唑	0.2
二甲基二硫化氨基甲酸铵	0.9

表 4.4-18　配合天然胶乳熟成（25℃）过程中的性能

配合胶乳性能	熟成时间/d					
	熟成前	2	5	10	15	20
黏度/MPa·s	27.0	31.5	35.5	39.5	40.0	42.5
机械稳定度/s	97	306	350	470	550	956
凝胶强度/MPa	0.28	0.44	0.38	1.92	0.18	0.13
硫化胶膜的抗拉强度/MPa	26.36	26.56	29.20	30.09	24.70	20.58
结合硫量/%	0	0.42	0.70	0.76	0.79	0.80

2.4　凝固剂配制

胶乳工业中使用的凝固剂主要用于浸渍制品的生产，分为无机凝固剂（如氯化钙、硝酸钙、氯化钡、醋酸钙、醋酸钡等）和有机凝固剂（如甲酸、醋酸、乳酸、醋酸环己胺）等，其中氯化钙、硝酸钙以及醋酸环己胺比较常用。常用凝固剂的配方参见表 4.4-19。采用无机凝固剂的生产工艺，需要对湿胶膜进行沥滤，尽量除去残留的凝固剂，否则对制品的力学性能和耐老化性能有很大影响。采用有机凝固剂时，残留的凝固剂对制品的性能不产生影响，因此一般不需要沥滤。通常将凝固剂配制成 10%～20% 的水、酒精或甲醇溶液，并加入适量的附型剂（如陶土、淀粉等）。根据附型剂的不同，可将凝固剂分为清凝固剂和陶土凝固剂。

表 4.4-19　一些常用的凝固剂配方　　份

原料	1	2	3	4	5
氯化钙	11	22	2.0	—	18～24
酒精（或甲醇）	—	—	92.0	79	—
醋酸环己胺	—	—	—	20	—
淀粉	0.75	1.5	—	—	—



续表 4.4-19

原料	1	2	3	4	5
桃胶	0.5	0.5	—	—	—
甘油	—	8.0	—	—	—
甲酸	—	—	4.0	—	—
冰醋酸	—	—	—	1.0	—
阳性皂	—	2.0	—	—	—
陶土	—	—	—	—	22~23
正丁醇	—	—	—	—	0.5
水	89.75	66	2.0	—	43.5~59.5

2.4.1 清凝固剂

清凝固剂主要用于医用手套、检查手套、玩具气球等较薄制品的生产。常用的清凝固剂如下。

1）淀粉凝固剂　淀粉凝固剂是主要以淀粉或桃胶为附型剂的凝固剂，其制备简单，价格低廉。生产中，浸渍淀粉凝固剂的模型应干燥以后才可以浸渍胶乳。将氯化钙溶于水，加入淀粉，边搅拌边加热至淀粉的糊化温度（大约90℃），使淀粉糊化，随后加入桃胶，保温半小时，冷却即可得到淀粉凝固剂。

2）酒精凝固剂　酒精凝固剂是将盐类物质溶解于酒精中得到的凝固剂，其特点是模型浸渍凝固剂后，在室温下酒精随即挥发，所以不需要干燥，但价格相对较贵。酒精凝固剂的配制方法很简单，将氯化钙溶解于酒精后，加入甲酸和水即可。若将醋酸环己胺溶解于酒精中，加入冰醋酸即得到有机凝固剂。

2.4.2 陶土凝固剂

以陶土为凝固剂，胶乳沉积层比较厚，适合厚壁制品如导尿管、探空气球、工业手套的生产。用适量的氯化钙溶液将陶土湿润，然后加入其余的氯化钙溶液中，经过适当研磨后加入正丁醇即可得到陶土凝固剂。

2.5 硫化

胶乳在胶体状态下加入硫化剂、促进剂、活性剂等进行硫化后仍可保持稳定的胶体状态，这样的胶乳称为硫化胶乳或预硫化胶乳。预硫化是在一定的温度下使胶乳橡胶烃交联的一种特殊橡胶硫化形式，预硫化胶乳的外观特性和胶体特性等与普通胶乳没有明显的差异。预硫化胶乳具有质量容易控制、无焦烧危险、生产工艺稳定、成膜性能优异、胶膜性能较好、制品较透明等特点，但粘着性较差。目前，很多胶乳制品如浸渍制品以及部分模铸制品、压出制品、地毯背衬等的生产中普遍采用预硫化胶乳代替配合胶乳。预硫化胶乳主要用于生产避孕套、手套、气球、胶管、胶丝等。马来西亚甚至推出了商品化的预硫化胶乳。

2.5.1 预硫化设备

胶乳预硫化的设备是一套带搅拌器的夹套式反应罐。罐体材料一般为不锈钢，也可以采用内衬环氧树脂的软钢反应罐。搅拌器的叶片要平，以免搅拌太剧烈而产生大量的气泡。如果反应罐比较深，可采用交错安装的两组（或多组）的桨叶。搅拌器用变速电机带动，转速可调整。一般用循环热水进行加热硫化，也可采用蒸汽加热。硫化反应结束后，需通入冷却水使胶乳冷却。

2.5.2 预硫化方法

胶乳的硫化可采用硫黄为硫化剂，再加入氧化锌、促进剂等进行；也可用秋兰姆为硫化剂，再加入氧化锌和硫脲在无硫黄的条件下进行；以上两种方法现在应用最多，此外也有用有机过氧化物以及高能辐射的硫化方法。

工艺上通常将胶乳的配合与硫化结合起来，进行连续操作。如将少量水稀释的胶乳加热到30~40℃并进行搅拌；依次加入各种配合剂分散体，顺序可为稳定剂→硫化剂→促进剂→活性剂→防老剂→其他配合剂，也可根据产品的工艺要求进行调整，增稠剂、着色剂及填充剂等需在硫化后加入；维持搅拌并逐渐升温到60~70℃，进行保温，保温时间以达到所要求的硫化程度为准；达到所需的硫化程度后，为减少硫化程度的继续变化，应及时冷却到室温并放入停放罐中静置停放。下面主要以天然胶乳为例具体介绍各种硫化方法。

1）硫黄硫化法　硫黄硫化采用的硫化体系与配合胶乳相同。硫黄硫化是在胶乳稳定后，边搅拌胶乳边加入各种硫化配合剂的分散体（或水溶液）；升温至60~70℃，升温不宜太快，以免传热不均匀而产生凝块，一般在45~60 min内升到硫化温度为好，硫化时间1~2 h；硫化过程中搅拌机转速控制在30~60 r/min，使胶乳受热均匀，减少胶乳结皮，避免配合剂沉降。硫化温度和时间应根据制品的要求、配方类型和每批胶料的量来确定，一旦胶乳硫化程度达到需要值后，立即向夹套通入冷水使胶乳温度降至25℃左右，然后沉降（或离心过滤）除去残余的硫化助剂，以减少胶乳贮存过程中进一步硫化。使用之前再根据需要加入防老剂、填充剂以及着色剂等。生产透明制品的预硫化胶乳，一般采用碳酸锌或二丁基二硫化氨基甲酸锌代替氧化锌。硫黄硫化的天然胶乳配方见表4.4-20。

表 4.4-20　硫化天然胶乳配方

物料	透明胶料配方	耐铜胶料
天然胶乳	100.0	100.0
月桂酸钾	1.3	1.3
氢氧化钾溶液	0.25	0.3
硫黄分散体	0.9	1.0
二丁基二硫代氨基甲酸锌分散体	1.5	—
二乙基二硫代氨基甲酸锌分散体	—	2.0
氧化锌分散体	—	0.4

天然胶乳的预硫化机理目前还未明确，无法证明不溶于水的硫化剂（包括硫化助剂）如何由水相突破橡胶粒子的保护层进入橡胶粒子，从而进行硫化反应；尚无法明确解释生产中：①预硫化胶乳一般都需要停放2~3 d，其成品性能才比较好；②预硫化胶乳膜的耐热性较好，而且在放置过程中性能有所改善；③预硫化胶乳所使用的促进剂都是超促进剂，可是预硫化胶乳一般不存在过硫和焦烧的问题；④预硫化胶乳在贮存过程中，其硫化程度会不断加深。

2）秋兰姆硫化法　以秋兰姆代替硫黄进行胶乳预硫化，又叫无硫硫化法。由于其预硫化胶乳具有良好的稳定性、胶凝性能及成膜性能，相应的硫化胶膜具有优异耐老化性能，因此耐热天然胶乳制品的生产主要采用无硫硫化方法。

秋兰姆法常以多硫化秋兰姆与氧化锌并用作硫化剂，硫脲、二苯硫脲等为促进剂。硫脲一般以10%水溶液加入胶乳，二苯硫脲需制成50%水分散体方可加入胶乳。硫脲用量过多，反而会阻碍硫化反应的进行，合适用量为秋兰姆的三分之一。加入适量的烷基二硫代氨基甲酸盐能显著提高胶膜的耐热老化性能，并有促进硫化的效果。为了进一步改善无硫硫化胶膜的耐热性能，可配合使用一些防老剂。加入酮胺类防老剂（如防老剂RD）和对苯二胺类（如防老剂DNP），可进一步提高制品的耐高温性能；添加烷基二苯胺类防老剂可以提高制品的耐污染性及透明度。表4.4-21是



天然胶乳的耐热参考配方，其硫化胶膜具有良好的耐热性能和抗铜污染能力。如用二硫化四丁基秋兰姆代替二硫化四乙基秋兰姆，抗铜污染能力更强。碱性硫化物（如硫化钠）也有促进硫化作用，用它代替硫脲所得的胶膜透明度较好。

表 4.4-21 耐热胶膜配方（湿重） 份

物料	用量
60%天然胶乳	167.0
10%酪素溶液	5.0
25%平平加“O”	2.0
10%氢氧化钾溶液	2.5
50%二丁基二硫代氨基甲酸锌分散体	2.0
50%氧化锌分散体	2.0
50%二硫化四乙基秋兰姆分散体	9.0
10%硫脲溶液	10.0

注：硫化条件：60℃×2 h。

3）有机过氧化物硫化法　一般认为，过氧化物在水相热裂解，形成的自由基进入橡胶相后导致其交联，交联反应主要在橡胶粒子表面进行，表面形成的交联结构阻碍了交联反应进一步向粒子内部推进。因此，过氧化物硫化胶膜的交联程度低，胶膜的性能也差。通过延长硫化时间，提高反应温度，增加有机过氧化物的用量，可以提高交联率，但提高反应温度和延长硫化时间又会导致硫化胶的力学性能和耐老化性能下降。然而，若通过在 50～70℃的较低温度下使胶乳预硫化，成形、干燥后，再在 90～100℃下加热硫化的方法，则可使胶膜的 500%定伸应力、抗拉强度和抗撕裂强度分别提高 2.0 倍、1.6 倍以及 4.0 倍，且耐老化性能也得到改善。

常用的引发剂为烷基过氧化物（如叔丁基过氧化氢、过氧化异丙苯等）。加入多胺化合物（如四亚乙基五胺）可以提高过氧化物的活性，其用量一般为胶乳干胶的 0.3%～1.0%。乳化剂可采用非离子表面活性剂。天然胶乳过氧化物硫化配方见表 4.4-22。采用有机过氧化物硫化的胶乳具有良好的稳定性、胶凝速度较缓慢，胶膜的透明性，耐热性、耐候性较好，由于交联密度偏低，可制成扯断伸长率大而定伸应力低的柔软橡胶。有机过氧化物硫化胶乳，不存在危害人体健康的残留配合剂，因此，非常适合制造医用橡胶制品，如假皮肤、人造输卵管、人造气管、人造血管和人造食道等。

表 4.4-22 天然胶乳过氧化物硫化配方 份

物料	用量
天然胶乳（干胶）	100
叔丁基过氧化氢	0.65
四亚乙基五胺	0.5
平平加“O”	0.075

注：硫化条件：预硫化 60℃×6 h，后硫化 90℃×2 h

4）辐射硫化法　辐射硫化法是利用放射性同位素或电子加速器产生的高能辐射线，使橡胶分子产生交联。辐射硫化过程，主要形成碳－碳交联键，导致橡胶分子链上的双键含量减少，同时会有大量的氢气逸出，说明交联反应可能发生在橡胶烃分子链的次甲基位置。

由于蛋白质对辐射硫化有促进作用，采用辐射硫化的天然胶乳一般应为蛋白质含量较高的离心浓缩胶乳，不宜使用多次离心胶乳。而藻酸钠在辐射作用下会发生交联，导致胶乳凝固，故以藻酸盐为膏化剂的膏化胶乳不能进行辐射硫化；新鲜胶乳含大量对辐射硫化起抑制作用的水溶性物质，也不宜进行辐射硫化。

交联密度 r_0 与辐射剂量 D 之间的关系为：

$$r_0 = KD^{\frac{2}{3}} \tag{4.4-3}$$

式中，K 为常数。

在胶乳中加入卤化烃、二丙烯酸 1，6-己二醇酯、丙烯酸正丁酯等作敏化剂，可使辐射剂量减少，提高硫化效率。

辐射硫化胶乳容易浸渍，胶膜不需要沥滤和漂洗、易干燥，产品不喷霜，具有优异的透明性和光洁度。特别是其不含亚硝胺，细胞毒性极低的特点，除一般应用外，在医用和食品用制品方面具有较大的潜力。由于投资较大，目前在工业化生产中的应用还很少。

2.5.3 硫化程度的检验方法

胶乳硫化程度的高低，对胶乳制品的加工工艺和使用性能都有很大影响。胶乳的硫化程度太高，其成膜性能差，湿凝胶强力差，干燥时胶膜易产生裂纹，产品脆而易碎；反之，胶乳的硫化程度太低，其胶膜黏性太大、强力低，易造成粘折，制品易收缩变形。根据不同类型制品的要求，应严格控制胶乳的硫化程度，因此，胶乳硫化程度的测定对乳胶制品的生产具有重要的指导意义。

1）氯仿值法　生产过程中测定胶乳硫化程度的方法目前使用最多的是氯仿值法：可将一定量的硫化胶乳放入烧杯，用玻璃棒搅拌并加入多于胶乳量 1～2 倍的三氯甲烷直到胶乳凝固，取出凝胶，用手拉伸与揉捏，并根据凝胶的状态进行判断。胶乳的硫化程度可参考表 4.4-23。氯仿值法具有操作简单，能快速（5 min）确定胶乳的硫化等级，并可清楚地判别完全硫化和未硫化胶乳等优点；但是采用氯仿值表示硫化程度，等级的划分并不严谨，依靠主观评定硫化等级，不同人员对同一胶乳硫化程度的测定结果往往产生差异。

表 4.4-23 氯仿值法凝胶与胶乳的硫化程度

级别	硫化程度	凝胶状态	特征
一级	生胶乳		
二级	二初	面团状	可拉很长并带有黏性
	二中	面团状	可拉相当程度不断
	二末	面团状	稍拉长即断，但较韧
三级	三初	面团状	一拉就断，但胶团比较细滑
	三中	颗粒状	表面较粗糙
	三末	颗粒状	可以捏成团
四级	四初	颗粒状	可以捏成团，但颗粒和结团较粗糙
	四中	颗粒状	不易成团，有细碎趋势
	四末	小颗粒状	全部极细

用氯仿值法测定胶乳硫化程度时，胶乳与氯仿的容积比要较严格控制。氯仿用量太少，所得氯仿值偏低；氯仿用量太多，因硫化胶乳凝固脱水较厉害，凝胶韧性较强，黏性较小，加上单位体积中的胶粒较少，故凝胶相对较松散，硫化程度显得偏高。同时胶乳总固体含量应控制在 50%以上，因胶乳浓度太低，单位体积内的橡胶粒子少，胶粒间的碰撞概率低，造成胶乳不易凝固而在较长时间后才产生絮凝，难以准确判断胶乳氯仿值。此外，胶乳和氯仿混合凝固后，应马上判断氯仿值，最长时间不宜超过 5 min，否则所得结果不准。

2）有机溶剂溶胀法　硫化胶在溶剂中的平衡溶胀值取决于其硫化程度、溶剂性质以及橡胶本身的特性。在一定的橡胶溶胀系统中，平衡溶胀值可反映硫化胶硫化程度的测定值。

平衡溶胀值是将一个橡胶薄片浸渍在有机溶剂（例如甲苯）中，达到溶胀平衡时所测得的重量增加值（Q）或线性溶胀率（L），见式4.4-4。表4.4-24列出了不同硫化程度天然胶乳的胶膜在甲苯里的Q值和L值。

$$Q=\frac{W_2-W_1}{W_1} \quad 或 \quad L=\frac{L_2}{L_1} \tag{4.4-4}$$

式中，W_1（L_1）为胶样原始的质量（或原始长度）；W_2（L_2）为胶样溶胀后的质量（或长度）。

表4.4-24　不同硫化程度天然胶乳的胶膜在甲苯里的Q值和L值

硫化程度	Q	L
未硫化	≥15	≥2.6
轻度硫化	7～15	2.0～2.6
中等硫化程度	5～7	1.8～2.0
完全硫化	≤5	≤1.75

有机溶剂溶胀法的优点是可显示它与硫化程度的直接关系，并可获得较好的重现性。其缺点是测定时间较长（1 h以上），达到溶胀平衡所需的时间很大程度取决于试片厚度，厚度为0.1 mm的试片需要45 min才能达到溶胀平衡（试片干燥需要15～30 min），而厚度小于0.1 mm的试片通常很难制成。

3）松弛模数法　硫化橡胶的松弛模数决定于橡胶的硫化程度，因此，将硫化胶乳制成干膜或胶片，并裁成哑铃形试片，测定其松弛模数，即可判断硫化程度。普遍认为100%的松弛模数（MR100）是表示硫化程度最可靠的方法。制备试片时通常在室温下自然干燥，因此制备厚度为0.5 mm的试片（包括模具干燥和浸渍胶乳）可能需要几小时。尽管提高干燥温度可以缩短制备试片的时间，但有可能改变硫化程度，使得所测定的MR100不能真实反映原胶乳的硫化程度。

为了缩短制样时间，可对上述方法进行改进，使胶样制备时间缩短到10 min以下，同时也使胶乳硫化程度的测定既快速，又可靠。先用水将硫化胶乳总固体含量调至50%±2%；把直径4 cm的离心管开口一端浸入稀释后的胶乳，然后移出并使离心管滴干10 s，随即置入70℃烘箱干燥；4 min后从烘箱中取出离心管，捻去底部白色（不透明）部分，将干燥部分卷成一个环；将环状胶膜转移到干燥器中冷却（大约2 min）后称重；在松弛模数试验机上拉伸，1 min后记下它的负荷；按下式计算预硫化松弛模数：

$$\mathrm{PRM}\ (\times 10^4\ \mathrm{Pa}) = \frac{FdL\pi}{2W} \tag{4.4-5}$$

式中，F为在1 min后测定的负荷，N；d为橡胶密度，g/cm³（纯的硫化胶密度约为0.94 g/cm³）；L为离心管的外径，cm；W为试样的质量，g。

2.6　胶凝与成膜

液态的胶乳，无论是配合胶乳或硫化胶乳，必须经过胶凝及成膜，才能制成固态的胶乳制品。

胶乳中的橡胶粒子是通过吸附的稳定剂离子，在粒子周围形成双电层而得到稳定的。胶乳的稳定性受到破坏后，胶乳粒子从稳定的胶体分散相聚结转变为具有体型网状结构的凝胶状态的过程即为胶凝，其主要方式是压缩胶乳粒子表面的双电层或破坏胶乳粒子表面的保护层与水合层。合理调节胶乳的稳定体系和选择适当的凝固剂，就能保证胶凝过程的顺利进行。在胶乳的胶凝过程同时进行着脱水收缩，凝胶中的胶乳粒子互相接触后，粒子内部的橡胶分子通过运动扩散到粒子之间，分子链段的相互扩散使接触面逐渐增大，排出多余的介质和乳清，凝胶收缩成更紧密的结构。最后的凝胶中仍有20%左右因水合作用而牢固结合的水不能排除，需经干燥而形成胶膜。

凡是能破坏双电层的物质都能使胶乳的稳定性下降而作为凝固剂，如电解质电离产生的阳离子可使橡胶粒子的双电层变薄，势能降低，一旦橡胶粒子的布朗运动具有的能量足以克服势能时，橡胶粒子便可相互碰撞而凝聚，使胶乳失去稳定性。一般说来，电解质加入胶乳中导致胶乳胶凝的情况，取决于电解质的加入量、加入方式和加入速度。

胶乳成膜除胶乳通过胶凝、凝胶脱水干燥而形成胶膜外，还可通过胶乳受热、水分逐渐蒸发、胶乳粒子逐渐相互直接接触与熔合，最终形成完整的胶膜。硫化胶乳交联度过大时，对橡胶的分子运动限制过大，胶膜的性能将下降。

2.6.1　胶凝方法

（1）直浸法

直浸法是将模型直接浸入到配合胶乳或硫化胶乳中，然后慢慢提起，在模型表面形成薄薄的一层胶膜，为达到所需的胶膜厚度，略干燥后，可重复多次浸渍。每次所沉积的厚度取决于胶乳的浓度、黏度、模具上提速度等因素，应至少浸渍两次以避免产生针孔。第一次浸渍后干燥温度不宜太高，无乳白色胶凝块，即可浸渍第二次。该法最简单、使用最早，已可实现机械化、联动化生产，适于制造厚度在0.05～0.5 mm的薄膜制品，如避孕套。

（2）离子沉积法

离子沉积法为胶乳工艺中广泛采用的胶凝方法，又称凝固剂浸渍法。一般将模型先浸凝固剂，干燥后再浸配合胶乳或硫化胶乳，凝固剂促使胶乳在模型上沉积而形成均匀的凝胶。该法应用广泛，主要用于生产胶膜厚度在0.2 mm以上的浸渍制品。常用的凝固剂为二价金属盐，如氯化钙和硝酸钙。凝固剂的浓度一般不宜超过20%，根据产品不同，配方中还需加入附模剂如淀粉、陶土、桃胶、消泡剂正丁醇等，凝固剂的常见配方见表4.4-25。也可将模型先浸胶乳后，再浸凝固剂使胶乳凝固，可多次反复浸渍至达到要求厚度为止。凝固剂可为10%甲酸或乙酸的水溶液，此法使用较少。残存在胶膜中的凝固剂会影响胶膜的性能，须用45～65℃的热水沥滤或流水泡洗除去。

表4.4-25　常用凝固剂配方

原材料	医用手套	家用手套	玩具手套	气象手套
氯化钙	10～12	15～20	15～20	20～25
淀粉	0.5～1.0	1.0		
陶土				30～32
桃胶	0.5	0.5		
苯酚	0.1	0.1		
酒精			60	正丁醇0.5
水	88.9～86.4	83.4～78.4	25～20	49.5～42.5
合计	100	100	100	100

离子沉积过程分三个阶段。当凝固剂刚开始与胶乳接触时，由于电解质浓度大大超过了临界凝固浓度，使胶乳快速凝固；随着凝固沉积层的形成，电解质扩散受阻，沉积很快



由凝固转化为胶凝过程的过渡阶段，随着电解质离子的作用减弱，只能使少量胶粒聚集，胶凝过程缓慢进行。在开始阶段胶乳沉积速率和沉积量急剧增加，以后逐步减慢至不再沉积。胶乳在沉积过程中其凝胶结构与性能均在不断变化，一般来说，沉积时间越短，其凝胶性能越好。沉积量与沉积时间的关系可用下式表示：

$$q = q_0 \frac{kt}{1 + kt} \qquad (4.4\text{-}6)$$

式中，q 为橡胶沉积量，g/cm²；q_0 为橡胶最大沉积量，g/cm²（于 0.15～0.2 之间）；t 为沉积时间；k 为常数（约 0.1）。

此外，胶乳的成分（特别是稳定剂的种类和含量）、浓度、黏度、温度等因素对胶凝过程也有很大影响。胶乳稳定剂含量越多，所形成的凝胶松软，无法进一步加工；提高胶乳的 pH 值，会降低胶乳的沉积能力，甚至根本无法沉积或形成松脆不牢的凝胶，一般浸渍用胶乳的 pH 值约为 10；胶乳浓度越高，沉积速度越快，所得凝胶含水量越少，凝胶强度越高；胶乳黏度对短时间的浸渍影响较大，黏度较高的胶乳容易附着于模型上，使沉积层较厚，但浸渍超过 3 min 后，黏度对沉积量的影响变小；升高胶乳温度能加速胶粒的布朗运动，使胶乳沉积速度增大，但胶乳黏度随之下降，而且温度升高，胶乳易失去稳定性而形成凝胶，使离子沉积无法进行，故生产中胶乳浸渍温度一般控制在 20℃左右。

(3) 热敏化法

热敏化法是在配合胶乳或硫化胶乳中加入适量的热敏剂，胶乳在常温时能保持稳定，但升高到一定温度时则能快速产生胶凝。该法适合于生产形状复杂的制品。工业上热敏化胶乳的成形，可采用浸渍的方式即将加热的金属模型浸入胶乳中，在模型的表面沉积形成凝胶；也可采用注模的方式即将胶乳注入空心模型中加温使胶乳胶凝；还可采用压出的方式即通过加热的压出口型使胶乳胶凝，并加压使其压出成形。常用的热敏剂有如下几种。

1）锌氨络合物　属无机热敏剂，通常将一定量的氧化锌（碳酸锌）和铵盐加入胶乳即可形成锌氨络合物。也可预先配制成锌氨络合物的水溶液后再加入胶乳。在常温下，锌氨络离子 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 的电荷密度小，活性度低，对胶乳稳定性的影响很小。当温度升高时，锌氨络离子逐渐解离，氨分子减少，锌离子活性逐渐增加。锌离子能降低带负电荷胶粒的稳定性，并且与吸附在胶粒上的脂肪酸皂发生反应，生成不溶性的锌皂，使胶粒脱水而胶凝。加入 0.1～1.0 份长链脂肪酸皂，可以提高锌氨络合物对胶乳的热敏效应，其中，月桂酸铵的效果最显著。

常用的铵盐有氯化铵、硫酸铵、乙酸铵、硝酸铵等。除阳离子外，阴离子对胶乳的胶凝过程也有很大影响。当以等当量的铵盐加入胶乳时，阴离子影响胶凝速度的顺序为：乙酸根 > 硝酸根 > 盐酸根 > 硫酸根。部分铵盐的综合胶凝能力为：氯化铵 > 乙酸铵 > 硝酸铵 > 硫酸铵。

胶乳的 pH 值对胶凝速度及凝胶性能有很大影响。随着 pH 值的增加，胶凝速度减慢，凝胶性能则逐渐提高。当 pH 值超过 10.3 时，凝胶性能呈下降趋势。

适当停放热敏化胶乳，胶凝时间略有缩短，但不影响凝胶性能。胶乳浓度越高，则胶凝时间越短，凝胶性能越好。胶凝温度升高时，胶凝速度明显增快，凝胶性能也有所改善。延长凝胶受热时间，凝胶性能有所提高。但时间过长时，凝胶将急剧脱水而产生裂纹，反而使凝胶性能降低，一般以 5 min 为宜。

用锌氨络各物作热敏剂的胶乳，在室温下容易增稠。为了提高其贮存稳定性，常加入适量的稳定剂（如表面活性剂平平加“O”），一般加 0.5 份左右。但用量不宜过多，否则将降低胶凝效果。残留的锌盐和铵盐对硫化胶膜的耐老化性能有不良影响，故胶乳胶凝后应彻底清洗。

2）聚乙烯甲基醚　属于非离子表面活性剂，是胶乳工业常用的有机热敏剂，具有胶凝速率快，凝胶强度高等特点，特别适于压出制品的生产。易溶于冷水，在胶乳中易被吸附于橡胶粒子表面，提高其水合度，从而对胶乳产生稳定作用。它不溶于热水，随着温度的升高，逐渐析出，使胶乳的稳定性下降而胶凝。其热敏效果与胶乳 pH 值有直接关系。当胶乳温度升高到 35℃以上，pH 值为 8 左右时才能使胶粒迅速脱水，产生良好的热敏化效果。加入聚乙烯甲基醚的胶乳，只要 pH 值不明显低于 9.5，温度不超过 25℃，一般具有良好的贮存稳定性。在胶料中加入氧化锌可改善这种热敏化剂的效果。

生产中也常用聚乙二醇为热敏化剂，对胶乳的热敏化机理基本上与聚乙烯甲基醚一样，在 pH6.0～10.5 的范围内都能对胶料产生显著的热敏化效果。

3）胰蛋白酶　主要是从猪胰脏提取的有效成分，是将脱去脂肪的猪胰脏在低温下真空干燥而得到的一种粉末材料。在碱性条件下（最适 pH 值为 9），胰蛋白酶能使胶乳蛋白质部分水解，破坏橡胶粒子的蛋白质保护层，使胶乳稳定性下降。有时在相同条件下以同一胰蛋白酶处理不同胶乳，会获得不同热敏化效果。为此，有人提出胰蛋白酶使胶乳蛋白质水解生成的氨基酸，与胶乳中的氨反应生成铵盐，进一步使氧化锌溶解，生成锌氨络离子，从而对胶乳产生热敏效应。产地不同时所含的蛋白质可能不同，水解产生的氨基酸也不同，形成的锌氨络合物的量有一定差异，从而产生不同的热敏化效果。胰蛋白酶热敏化胶乳在常温下贮存，容易增稠和稳定性下降。

4）其他热敏剂　2-硫醇基苯并咪唑（防老剂 MB）的锌盐、三乙酸甘油酯、硝基烷类等也可用作热敏剂。其中防老剂 MB 不溶于水，必须制成水分散体后才能加入胶乳。一般用量为干胶量的 2%。在室温下防老剂 MB 不影响胶乳稳定性，但在加热时可能因分解而放出锌离子，使胶乳迅速胶凝。因此，采用防老剂 MB 的锌盐作热敏剂时，不需要氨的存在，一般也不加氧化锌。防老剂 MB 用作热敏剂，能使胶乳长时间保持热敏性，而且黏度变化不大，凝胶不必水洗。此外，MB 的锌盐属钝化型防老剂，还能阻碍铜、锰之类的金属对橡胶的氧化作用。

在胶乳工业中采用热敏技术生产乳胶制品的工艺分为三种：一种是热敏化浸渍法，即将金属模型加热后浸入热敏化配合胶乳中，使胶乳遇热沉积在模型表面。另一种是热敏化模铸法，即将热敏化配合胶乳注入一定形状的空心模型中，然后升温，使胶乳胶凝沉积在模型内壁。第三种是热敏化压出法，即将热敏化配合胶乳通过带有热水夹套的模型，使胶乳通过模型时产生胶凝。

(4) 电沉积法

电沉积法是在电场的作用下，使带某种电荷的胶乳粒子在带相反电荷的电极表面沉积的方法。生产中采用方法主要有两种：第一种是橡胶层直接沉积在作为阳极的金属模型表面上，为了便于制品容易脱模，常用纯锌或镀锌材料制作阳极，但不得使用铜及其合金材料；第二种是采用一多孔模型将阳极与胶粒隔开，使胶粒沉积在多孔模型上，得到橡胶制品。

沉积层的厚度及性能取决于胶乳的浓度、pH 值、导电率、电流密度、沉积时间等因素。沉积层厚度与胶乳浓度和导电率的乘积成正比；用于电极沉积的胶乳总固体含量一般不低于 25%；随着电流密度的增加，橡胶沉积量增加；当胶乳 pH 值为 6～9 时，沉积量差不多与 pH 值成正比，但 pH 值超过 9 时，随着电导率的增加，沉积量反而减少；pH 值



太低，沉积物很柔软，干燥时容易破裂。

克莱恩对各种影响因素进行综合分折后，提出沉积速度的计算式为：

$$V=\frac{AID\xi}{4\pi\mu K} \tag{4.4-7}$$

式中，A 为电极的有效面积；I 为电流强度；D 为浸渍槽的介电常数；ξ 为电动势；μ 为分散介质的内摩擦因数；K 为常数。

在电沉积进程中，除了橡胶粒子沉积外，在电流作用下胶乳中存在的各种电解质发生分解，在形成橡胶沉积物的阳极上生成气体，会使沉积物特别疏松多孔，性能下降，因此配合胶乳的氨含量应降低到 0.15%以下。此外，通过在阳极周围设置一多孔隔膜、采用低于电解质分解电势的电动势进行沉积、预先将胶乳进行透析除去其中的电解质等措施，可以避免产生多孔的沉积物。

电沉积法所得的制品，具有强度高、纯度好等优点。高绝缘性能制品、金属网的镀胶、金属槽的衬里以及织物涂胶等产品的生产主要采用电沉积法。

为了制得厚度较大，或各部位要求厚度不同的制品，在电沉积法和离子沉积法的基础上发展了一种叫做“电离子沉积法”的工艺技术。即在一个导体模型的制品要求较薄的部位，覆盖绝缘层，浸入凝固剂中，然后移入胶乳槽中，与直流电源的阳极相连，并将阴极插入胶乳槽。为了消除水电解产生的气体对沉积层的影响，可先用离子沉积法在阴极表面上形成一层凝胶，充当多孔隔膜，然后在阴极和凝胶层之间用一排气管排除气体。由于离子沉积和电离子沉积的速度不同，当电流通过时，在模型表面沉积出不同厚度的橡胶层。在模型导电部位形成制品的较厚部分，有绝缘层的部位，形成制品的较薄部分。如果制品的厚度差异较大，可以改变凝固剂中盐溶液的浓度及电流密度。

(5) 迟缓胶凝法

迟缓胶凝法又称硅氟化钠法，因常用的迟缓性胶凝剂为硅氟化钠、硅氟化钾等，广泛应用于胶乳海绵的生产。该法利用硅氟化钠在胶乳水相中缓慢水解生成 HF 和$Si(OH)_4$，使胶乳的稳定性降低而胶凝。反应如下：

$$Na_2SiF_6+4H_2O \rightleftharpoons 2NaF+4HF+Si(OH)_4$$

由于硅氟化钠在水中溶解度很小，例如在 17.5℃时 100 份水中只能溶解 0.65 份，故它的反应速度较慢，要较长时间才使胶乳胶凝。水解产生的氢氟酸，可中和胶乳中的氨，使其 pH 值逐渐降低；同时，吸附能力很强的硅酸，容易吸附胶乳中的稳定剂，促使橡胶粒子凝聚。此外，HF 和氨反应生成的铵盐，通过与配合胶乳中的 ZnO 作用，形成锌氨络离子，进一步促使胶乳胶凝。硅氟化钠在使用前可用球磨机制成水分散体，表 4.4-26 为其参考配方。

表 4.4-26 硅氟化钠研磨配方 份

材料	用量
硅氟化钠	50.0
皂土	2.0
水	47.9
氢氧化钾	0.1

影响硅氟化钠胶凝的因素包括温度、氧化锌、pH 值等。胶乳的 pH 值越高，胶凝时间越长。胶乳的 pH 值低于 8，形成的凝胶较软，甚至成为糊状。制造海绵的配合胶乳的 pH 值可控制在 8.0～8.4 之间，有氧化锌存在时控制在 8.2～8.6。温度升高，能加速硅氟化钠水解，使胶凝加快；加入氧化锌，可以缩短胶凝时间。胶乳海绵生产过程，使用二苯胍等泡沫稳定剂能提高硅氟化钠形成胶凝的 pH 值，缩短胶凝时间。

(6) 多孔模型法

多孔模型法为胶乳在多孔材料做成的模型上被吸水和沉积胶凝。该法成膜简单，可在胶乳中加入较多填料以降低成本，但模型的孔眼容易被堵塞，只能使用几次，且工艺操作不易控制，适合制造玩具类的空心产品。常用的多孔模型为熟石膏模型，石膏与水的配比为 1.2:1～1.4:1。模型使用前必须烘干，以免影响其脱水胶凝效率。

2.6.2 凝胶的脱水收缩

凝胶的脱水收缩指凝胶放置阶段，凝胶所含水分以微小的水珠缓慢渗出。胶乳胶凝的过程同时伴随着脱水收缩。凝胶脱水收缩取决于凝胶中粒子之间橡胶分子链段的相互运动与扩散，胶乳粒子一旦直接接触，粒子内部橡胶分子运动将扩展到粒子之间，随着粒子之间橡胶分子链段相互扩散程度的加深以及接触面积的进一步扩大，凝胶就发生收缩，同时分离出含有电解质和其他非橡胶组分的乳清。凝胶脱水收缩前后，并没有发生任何化学反应，凝胶脱水收缩后，仍保持最初的形状。凝胶脱水收缩分两个阶段，第一阶段脱水收缩速度很快，胶凝剂起主要作用，胶乳去稳定过程还在继续进行，橡胶粒子间新的接触点不断形成，原有接触面继续扩大，从而使凝胶进一步收缩和脱水；第二阶段时胶凝剂不再产生作用，粒子间不再形成新的接触点，只是原有接触区的逐步扩大，因而脱水收缩速度明显减缓。

实际上，凝胶是一个非平衡体系，凝胶的脱水收缩过程表面自由能不断降低，因此一般的热力学因素都会对脱水收缩过程产生影响。此外，残余胶凝剂、所加入的各种配合剂、温度、时间等对脱水收缩过程都有很大影响。在脱水收缩过程中，残余的胶凝剂使橡胶粒子之间的接触面积进一步增大，更多包裹的乳清被挤出，凝胶结构由疏散逐渐转变紧密结构。适当加热，可以加速脱水收缩过程的进行。采用热水对凝胶进行处理，可加速凝胶脱水，使脱水过程均匀进行，从而可以改善湿凝胶性能，还能将凝胶中残存的凝固剂及其他水溶性非橡胶物质有效地分离除去。采用 60℃以下的热水处理凝胶时，随着脱水时间的延长，凝胶强度增加；水温超过 60℃后，刚开始凝胶强度逐步增加，但随后渐趋下降。主要是升高温度，水溶物更容易被分离，有利于橡胶粒子之间的结合；同时使橡胶分子的热运动加剧，有利于相邻粒子之间的橡胶分子互相扩散而进一步结合。当水温太高或处理时间太长，容易使凝胶在脱水阶段产生裂纹，导致凝胶性能下降。

2.6.3 胶乳的成膜

胶乳的成膜指橡胶粒子的相互融合。一种观点认为导致橡胶粒子融合的作用力是表面张力，一种观点认为是毛细管压力。也有观点认为是橡胶聚合物本身的自黏性能，这种性能与橡胶两个表面接触时能发生结合作用密切相关。要使高聚物两部分充分结合，光靠接触是不够的，至少还需在接触区域内部分地恢复其原有的结构。橡胶大分子作为一个整体虽不能流动，但是胶粒表面层的大分子末端和链段仍然具有较高的运动性，相邻的橡胶大分子链段在接触面上相互运动与扩散，从而使接触区的结构逐步恢复到与大分子整体相近的程度。

1) 胶乳的成膜过程 胶乳成膜通常有两种方式：一种是通过胶凝过程产生凝胶，然后凝胶进一步脱水干燥，形成胶膜；一种是使胶乳的水分逐渐蒸发，橡胶粒子逐渐互相接触和融合，生成连续的胶膜。

胶乳成膜的过程是橡胶粒子由分散相变为连续相的过程，一般可分为三个阶段。在第一个阶段水分子不断蒸发，胶乳浓度逐渐增加，胶粒运动受空间的限制，逐步形成紧密



的粒子层。虽然这些胶粒仍被保护层和水所包围，但已不能自由运动，胶粒呈有规则的排列。这一阶段水分挥发迅速，并且与时间成正比。在成膜过程第二阶段，水分继续从胶粒间的空隙蒸发，球形胶粒在相互接触后开始变形，逐步形成多面体，它们之间的接触也愈来愈紧密。在此过程中，水分的蒸发速率明显减慢。在成膜的第三阶段，胶粒表面的保护层破裂，保护层物质或者溶于橡胶相中，或者离开胶粒表面而形成聚集体。胶粒在没有保护物质的部位直接接触，橡胶大分子链段在接触部位互相扩散，逐渐形成橡胶的连续相，最终形成胶膜。因此，胶乳成膜的过程可看作胶粒间的水-水接触过渡到保护层-保护层的接触，最后过渡到橡胶-橡胶接触的过程。成膜的第三阶段才是聚合物的自黏阶段，对胶膜性能与质量具有重大影响。但是胶膜的形成并不代表成膜过程结束，粒子内部的橡胶分子链段的相对运动并未停止，必然导致胶膜的结构与性能发生进一步的变化。

天然胶乳的胶粒表面吸附的保护物质主要是带极性的蛋白质，对胶乳成膜过程中粒子相互吸引和接触有促进作用。同时由于天然橡胶大分子比较柔顺，运动活性高，其粒子表面的保护层对橡胶分子的运动与扩散影响并不显著，因此，天然胶乳具有优良成膜性能。

尽管预硫化胶乳的胶粒内部形成的交联结构，限制了橡胶分子链段的运动，使橡胶粒子的自黏性能下降。然而，硫化胶乳橡胶大分子链段，特别是粒子外层的橡胶分子链段，仍然具有很高的运动性，并且以多硫键为主的交联键的交联密度一般较低，因此，橡胶粒子间的大分子链段仍然能不断运动与相互扩散，从而能有效地成膜。在硫化胶乳成膜过程中，胶粒内的交联结构实际上起着双重作用：一方面这种交联结构可通过分子运动与相互扩散而部分地被转移到粒子之间，加强粒子的结合，提高硫化胶乳胶膜的物理性能；另一方面，交联结构的形成又限制了橡胶分子的运动，影响与限制粒子之间橡胶分子的相互运动与扩散，从而削弱粒子之间的结合。因此，硫化胶乳的交联度太高时，对橡胶分子链段的运动与扩散有很大影响，胶膜物理性能反而下降。

2）影响成膜及胶膜性能的因素　胶乳成膜是橡胶大分子链段运动及相互扩散的过程，凡影响橡胶分子运动的因素必会影响胶乳的成膜和胶膜性能。橡胶分子链愈长，成膜性能愈差。橡胶的刚性及弹性模量超过一定限度后，根本不能成膜。提高胶乳成膜温度加速了橡胶分子链段的运动和扩散，有利于成膜。对胶乳胶膜进行热处理能改善胶膜的力学性能，但处理温度太高，可能引起橡胶氧化裂解，反而使胶膜性能降低。在不易成膜的胶乳中加入增塑剂，能促进胶乳成膜，并能降低胶膜中的水溶性残留物的含量，这表明胶膜的结构均匀性得到改善。但是增塑剂的加入会削弱橡胶的内聚强度及其分子间的作用力，因此，是否使用增塑剂必须十分慎重，对于自黏性较好的橡胶胶乳，尽量不使用增塑剂。胶乳的保护物质（稳定剂、乳化剂等）对于胶乳成膜、胶膜的结构和性能都有重要影响。胶粒保护层物质如不能溶于聚合物中，本身对聚合物又无补强作用，则这类物质在成膜时必然会妨碍橡胶粒子的自黏性，同时增大胶膜的不均匀性，降低胶膜的物理性能。如果保护层物质在成膜时能溶于聚合物中，或者本身对胶膜有一定的补强效果，当用量不大时，不会对胶膜性能有不利影响。

研究表明，胶乳胶膜属粒状结构，即在胶膜中仍然保持橡胶粒子的基本形状，粒子间的融合只是局部的，因此，自黏性较差的胶乳，其胶膜的粒状结构比自黏性好的胶乳更为明显。胶乳成膜过程不涉及机械处理，橡胶大分子链段没有经受剪切应力的破坏，同时，具有粒状结构的胶乳胶膜在外力作用下有较高的取向性。因此，同一种橡胶，其胶乳胶膜的力学性能比干胶胶膜的力学性能好。

2.6.4　干燥和后硫化

配合胶乳或预硫化胶乳经胶凝成膜而形成的湿凝胶，还含有较多的水分，并且也没有达到最佳硫化点，需要进行干燥和后硫化处理。实际上，乳胶制品的干燥过程同时也是后硫化过程，因此干燥过程直接影响乳胶制品的力学性能、耐老化性能等。此外，乳胶制品生产干燥阶段消耗的能量占总消耗能量的70%以上，直接影响产品的生产成本，故干燥是乳胶制品生产中主要的工艺步骤之一。胶乳工业常用的干燥方法有三种，即热空气干燥、高频电热干燥和红外线干燥。

1）热空气干燥　热空气干燥是胶乳工业应用最广泛的干燥方法。干燥过程在常压下进行，不同制品以及不同企业采用的干燥温度的变化范围比较大，从60℃直到110℃。干燥时间随制品厚薄和温度而变，制品越厚，干燥时间越长；温度越高，干燥时间越短。如果配置适当的通风设备，可加速制品的干燥。在高温、低湿、较快的空气流中干燥厚制品时，湿凝胶表面容易结膜，阻碍了胶膜内部水分的挥发，使干燥速率减慢，而且容易在胶膜表面产生龟裂。较适宜的条件是：60～70℃，相对湿度50%～60%，空气流速适当调节。绝大部分乳胶制品都是采用分段干燥，即先低温（60～70℃）、再高温（100～115℃）、后低温（80～90℃）的三段干燥。实际上，影响乳胶制品干燥效率的因素很多，如干燥温度、时间、相对湿度、风速、胶膜的厚度、胶乳的性质、所用凝固剂的性质、所用模型材料的比热容等。到目前为止，对乳胶制品的干燥还缺乏系统的研究，不同企业采用的干燥条件，基本上是凭经验确定的。

2）高频电热干燥　高频电热干燥是利用频率为1～100 MHz的电磁波使偶极材料的原子或分子极化，并随着电磁场的迅速变化，原子或分子产生运动和摩擦，使材料生热而达到干燥的目的。尽管天然橡胶等属非极性橡胶，但是在胶膜中含有的水分和大多数配合剂属偶极材料，可在高频电场作用下生热而使胶膜干燥。一般来说，电场强度越大，频率越高，其热效率越高；胶料极性越大，干燥效率也越高。高频电热法具有升温快、胶膜各部位温度均匀等优点，但设备投资及使用费较高，主要用于海绵制品的干燥。

3）红外线干燥　红外线是指波长为0.72～1 mm的含能辐射线，能被胶乳制品吸收而转化为热能，从而使胶膜干燥。红外线具有穿透一定厚度不透明物体的特性，因而能同时加热物体内部，提高加热效率，是一种很好的热源。使用红外灯泡、石英灯管、石英碘钨灯、氧化镁管、红外线板、碳化硅灯管等可产生红外线，它们发射的红外线波长不一，适用于不同制品使用。一般来说，长波红外线适用于厚制品，短波红外线适用于薄制品。红外线干燥具有速度快、设备简单、作业面积小等特点，常用于薄膜制品（如医用手套、防雨布）和胶乳海绵的干燥。

3　胶乳制品与配方

由于胶乳具有优异的优异的综合性能、生物惰性和加工成膜性能，其制品广泛用于医疗卫生、工农业、体育、气象观察及日常生活等领域。主要有浸渍制品、海绵制品、压出制品、注模制品及胶乳纸张、胶黏剂、无纺布等。

这里介绍了一些胶乳制品的生产工艺和配方。在具体应用中应根据产品的具体要求进行小试，选择较适合的工艺配方。产品的规格和技术要求，应以不断修订的国际标准、国家标准或类似标准为依据。

3.1　浸渍制品

浸渍制品是将金属、陶瓷等专用模型浸入配合（或预硫化）胶乳中，停留一定的时间后，在模型表面形成均匀的胶

膜，经过干燥、硫化等步骤，得到的胶乳制品。浸渍制品所用胶乳要求具有干胶含量较高、黏度低、非胶物质含量少、机械稳定性较高等特点。浸渍制品的种类很多，按类别可分为：手套类、避孕用具、气球类、管材类、奶嘴类、无缝球胆类、胶靴类、动物阉割套类等。主要浸渍制品的品种和比例见表 4.4-27。大部分浸渍类制品所采用的工艺流程如图 4.4-1 所示。

表 4.4-27　主要浸渍制品的品种和比例

类别	品种	比例/%
医疗用品	奶嘴、奶头、吸水管、冰袋、导尿管、导管、双连球、避孕用具等	20
玩具运动器材类	玩具气球、洋娃娃、球胆	15
指套	办公、医疗、化妆、工业用	10
工业品	加压成形袋、海绵背衬涂布、衬垫、气体贮存袋	10
手套	手术用、化妆用、家用、农用、渔业用、劳保用、电气、X 射线、防辐射用、导电用	45

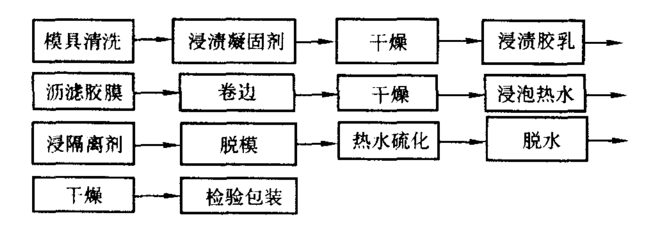


图 4.4-1　浸渍类乳胶制品的生产工艺

3.1.1　医用手套

医用手套要求手指活动自如，不对医患双方产生过敏等不良反应。手套表面一般要涂覆一层滑石粉或淀粉，以防止手套自身互相粘连，方便穿戴和脱除。由于已发现这些粉末容易导致手术后的并发症，欧美各国已逐步禁止在手术中使用有粉手套。为此，各国都在致力于开发各种无粉尘手套，如在手套的表面覆盖一层水凝胶等高分子材料，以代替滑石粉和淀粉。

医用手套的生产工艺可参见图 4.4-2。医用手套的生产，除采用硫黄硫化配方外，也常采用无硫硫化配方。医用手套的预硫化胶乳配方参见表 4.4-28（各组分的用量为干质量比，如无特别说明，其余配方也是指干质量比）。其中硫黄硫化体系的配合剂用量少，沉淀物少，但硫化胶乳的硫化程度对工艺性能影响比较大。当硫化程度较深时，成膜性能差，卷边困难，易出现裂边。采用无硫硫化体系的硫化胶乳的硫化程度对工艺性能影响较小，即使氯仿值达到四末，也

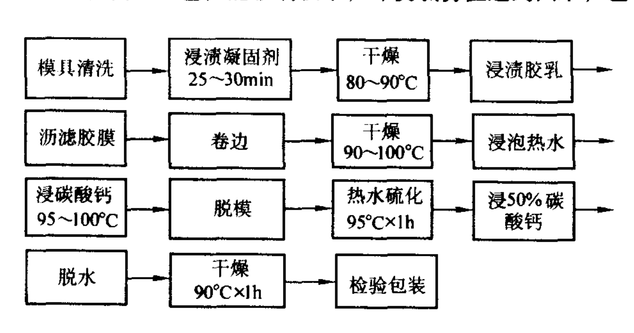


图 4.4-2　医用手套的生产工艺

表 4.4-28　医用手套预硫化胶乳配方　　份

原材料	配方 1	配方 2(无硫)	配方 3(低硫)
天然胶乳	100	100	100
酪素	0.16	0.1	0.5
氢氧化钾	0.1	0.1	0.1
促进剂 PX	0.5	—	—
促进剂 TMTD	—	3.0	1.5
硫黄	1.0	—	0.3
硫脲	—	1.0	0.5
氧化锌	0.5	1.0	0.5
促进剂 ZDC	0.5	2.0	—
防老剂 DOD	0.5	0.5	—
防老剂 DNP	0.5	0.5	—
防老剂 MB	—	0.5	1.0
羊毛脂	0.5	0.5	0.5
液体石蜡	0.5		—

注：硫化胶乳的技术指标为：总固体含量 37%～38%，氯仿值三中～四初，氨含量 0.3%～0.4%。硫化条件为：(60～65℃)×(30～60 min)。另外，配方 3 中三分之一的促进剂后加。

表 4.4-29　金属络合物的配制

组分	5%锌氨络离子	0.1%镍氨络离子
氯化锌/碳酸锌	5	—
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot H_2O$）	—	1.0
18%氨水	35	100
水	60	899
合计	100	1 000

不会出现裂边。但无硫配方中，配合剂用量比较多，沉淀物较多，且预硫化过程氧化锌与二硫化秋兰姆参与反应后形成副产物二烷基磺酸，使沉淀物难以再分散。为此，在其硫化过程中加入少量金属络合物，可使硫化反应过程产生的微量酸减少。一般加入铜盐、镍盐、锌盐，既能减少硫化胶乳的沉淀物，又能阻碍橡胶在光和热的作用下产生过氧化物。金属络合物的配制可参见表 4.4-29。

在医用手套的生产工艺中，为了防止浸渍手套时手指间产生蹼泡，通常在硫化胶乳中加入适量的羊毛脂乳化液和少量石蜡乳化液。具体方法为，将羊毛脂和油酸、软水和三乙醇胺分别加热至 90～95℃，在剧烈搅拌下将羊毛脂/油酸混合液缓缓加入三乙醇胺水溶液中，混合均匀后再加入酪素，有时仍需采用胶体磨研磨。液体石蜡乳化液的配制类似。它们的配方参见表 4.4-30。

表 4.4-30　抗蹼剂乳化配方　　份

组分	羊毛脂配方	液体石蜡配方
羊毛脂	15	
液体石蜡		50
油酸	9	4
三乙醇胺	3.75	2
酪素	0.075	
软水	72.175	44
合计	100	100



医用手套的生产所采用的凝固剂配方参见表 4.4-31。其中以氯化钙或硝酸钙为主的无机凝固剂，具有离子沉积能力强，价格低廉等优点，但残留的钙离子对制品的力学性能、老化性能以及生物相容性都有影响。手套的半产品须经过沥滤、漂洗，但仍无法彻底消除残留凝固剂的影响。以醋酸环己胺为主的有机凝固剂，其沉积能力比氯化钙和硝酸钙低，但所制造的乳胶制品不需再经过水洗即可除去残余的凝固剂，不存在残留凝固剂对制品的物理性能和老化性能造成不良影响的问题，因此具有可简化生产工艺、节约能源、降低生产成本等特点。

表 4.4-31 医用手套生产用凝固剂配方 份

组分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
氯化钙	10～12	20	—	—
桃胶	0.5	—	—	—
淀粉	0.75～1.0	—	—	—
酒精	—	60	—	—
醋酸环己胺	—	—	10	20
冰醋酸	—	—	1.0	1.0
甲醇:乙醇（1:1）	—	—	89	79
水	余量	20	—	—
合计	100	100	100	100

3.1.2 检查手套

检查手套主要用于医疗、交通等领域的检查工作中，防止病毒传播。检查手套的检验，除外观、尺寸、物理性能等项目外，还要进行水密性检验。其生产工艺流程与医用手套基本一致。表 4.4-32 为常见的一次性检查手套的生产配方。预硫化胶乳技术指标为总固体含量 50%～52%，黏度 15 mPa·s，总碱度 0.3%～0.4%，氯仿值三中～三末。加入后加料的配合胶乳，其技术指标为总固体含量 27%～29%，黏度 3 mPa·s，总碱度 0.2%～0.3%，氯仿值三末～四初。表 4.4-33 为检查手套生产用凝固剂配方。

表 4.4-32 检查手套预硫化胶乳基本配方 份

组分	配方 1	配方 2
天然胶乳	100	100
促进剂 ZDC	0.4～0.5	—
促进剂 PX	0.8～1.0	0.4～0.5
硫黄	—	0.8～1.0
氧化锌	0.4～0.5	0.4～0.5
以上为前加料，进行预硫化；以下为后加料，上生产线前一天加入。		
促进剂 PX	0.5	—
促进剂 ZDC	—	0.5
防老剂 264/DBH	0.8	1.0
羊毛脂	0.3～0.5	0.3～0.5
钛白粉/立德粉	1.5～2.0	1.5～2.0

注：稳定剂种类与用量可根据实际情况选用。

3.1.3 家用手套和工业手套

1）家用手套 家用手套预硫化胶乳配方和常用的凝固剂配方分别参见表 4.4-34 和表 4.4-35。

表 4.4-33 检查手套生产用凝固剂配方 份

组分	配方 1	配方 2	配方 3
氯化钙	6～8	6～8	6～8
淀粉	0.50	0.80	
CMC	0.10		0.05～0.10
桃胶			0.2～0.3
甘油	0.05	1.00	0.5
平平加“O”	0.03	0.03	适量
水	余量	余量	余量
合计	100	100	100

表 4.4-34 家用手套预硫化胶乳配方 份

组分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
天然胶乳	100	100	100	100
酪素	0.1	0.15	—	—
氢氧化钾	0.10	0.15	0.5	0.5
辛酸钾	—	—	0.5	1.0
促进剂 ZDC	—	1.0～1.2	1.0	1.0
促进剂 PX	0.75～1.0	—	—	—
硫黄	1.0～1.2	1.2	1.0	1.25
氧化锌	0.5	0.5	1.0	0.75
防老剂 264	—	1.0	—	—
防老剂 D	1.0	—	—	—
羊毛脂	0.5	0.35	—	—
软化剂	5.0	1.0	5.0	5.0
颜料	适量	适量	0.75	0.75
碳酸钙	10	10	—	—

注：硫化条件：（55～65℃）×（30～60 min）。预硫化胶乳技术指标：总固体含量 48%～50%，黏度 30 mPa·s 以下，氯仿值三中～三末。软化剂为凡士林、锭子油或植物油等。

表 4.4-35 家用手套生产中常用的凝固剂配方 份

组分	配方 1	配方 2	备注
氯化钙/硝酸钙	20～25	20～25	配方 1 适用于纯胶和绒里家用手套，配方 2 适用于布里家用手套
淀粉	1.0	—	
桃胶	0.5		
石炭酸	0.1	—	
平平加“O”	0.015	—	
乙醇	余量	余量	
合计	100	100	

绒里家用手套分浸绒、植绒和喷绒三种。其中，静电植绒效果好，但设备复杂、耗电量大，主要是国外一些厂家采用这种工艺生产绒里家用手套。国内厂家主要采用浸绒和喷绒工艺生产绒里家用手套，浸绒胶乳配方和喷绒胶乳配方分别见表 4.4-36 和表 4.4-37。

采用天然胶乳配合一定的醋酸乙烯、聚丙烯酸酯以及环氧化改性天然胶乳或甲基丙烯酸甲酯接枝改性天然胶乳，也可配制绒毛胶乳，其参考配方见表 4.4-38。这些配方中，可



表 4.4-36 浸绒胶乳配方 份

组分	配比	备注
硫化天然胶乳	100	浸绒胶乳技术指标：总固体含量 27% ~ 29%，附着量 0.35 ~ 0.5 g/cm²（15 s）
10%酪素	1.82	
绒毛	56	
5%CMC	62	
水	140 ~ 150	

表 4.4-37 喷绒胶乳配方 份

组分	配比	备注
胶乳	100	增稠剂主要是动物胶或聚乙烯醇，胶乳黏度控制在 500 mPa·s 左右
氢氧化钾	0.4	
20%辛酸钾	2.5	
硫黄	1.0	
促进剂 ZDC	1.0	
氧化锌	1.0	
防老剂 D	1.0	
增稠剂	适量	

表 4.4-38 非预硫化绒毛胶乳配方 份

组分	配比			
天然胶乳	60 ~ 80	50 ~ 70	50 ~ 70	60 ~ 90
增黏剂	40 ~ 20	20 ~ 30	—	40 ~ 10
聚丙烯酸酯	—	—	50 ~ 30	—
绒毛	56	56	56	56
羧甲基化三聚氰胺	7 ~ 3	—	5 ~ 8	—
醋酸乙烯乳液	—	50 ~ 30	—	—
甲基丙烯酸甲酯接枝天然胶乳	—	—	—	40 ~ 10

加入适量的防老剂，也可加入适量的酪蛋白酸盐、多羧酸型表面活性剂、烷基磺酰琥珀酸酯类表面活性剂、螯合剂等，以改善配合稳定性和相容性。

对家用手套进行表面处理的比较成熟方法是氯化处理。其原理是利用次氯酸盐分解产生的游离氯，在橡胶表面形成一层光滑的氯化橡胶层。表 4.4-39 为一些企业采用的氯化处理的配方。具体操作如下：将漂白粉溶解于水中，过滤除去残渣，加入盐酸，搅拌均匀后，将待处理手套浸入溶液中不断翻动约 5 ~ 6 min，再用清水清洗，干燥即可。由于漂白粉氯含量变异性大，一些厂家采用纯度较好的次氯酸钠代替漂白粉。该配方也适合于输血胶管的表面处理。

表 4.4-39 家用手套氯化处理液配方

组分	基本配比/份	实用配比	备注
漂白粉	0.3	2 kg	该配比可处理手套 500 ~ 800 双
水	100.0	650 kg	
工业盐酸	0.7	4.5 kg	

2）工业手套 工业手套的生产工艺和设备与家用手套相同，配方和产品规格有所不同。工业手套需要进行耐渗透性检验，按照《GB 12624 劳动保护手套通用技术条件》检验时，试片不得出现龟裂、溶解、斑点等异常现象，成品不得出现膨胀、收缩、硬化等现象。天然胶乳工业手套的预硫化胶乳配方见表 4.4-40，其中的硫酸钡分散体和炭黑分散体配方分别见表 4.4-41 和表 4.4-42，其凝固剂配方见表 4.4-43。氯丁胶乳工业手套的胶乳配方见表 4.4-44。

表 4.4-40 工业手套预硫化胶乳配方 份

组分	配比	
天然胶乳	100	100
促进剂	1.0	0.35
硫黄	1.0	0.60
氧化锌	0.5	0.3
防老剂	1.0	1
羊毛脂	0.5	适量
稳定剂	0.15	适量
炭黑	1.2	0.6
硫酸钡	10 ~ 15	10 ~ 15

注：硫化条件：（55 ~ 65℃）×（40 ~ 60 min）。预硫化胶乳技术指标：总固体含量 48% ~ 50%，黏度 10 ~ 30 mPa·s，氯仿值三中 ~ 四末。

表 4.4-41 硫酸钡分散体配方 份

组分	用量	备注
硫酸钡	50	球磨 48 h 以上，沉降量 15 mg/h
10%酪素	2.0	
25%氢氧化钾	0.25	
10%扩散剂 NF	1.0	
软水	余量	
合计	100	

表 4.4-42 10%炭黑分散体配方 份

组分	用量	备注
炭黑	10.0	球磨 24 h 以上
10%平平加“O”	0.8	
25%氢氧化钾	2.0	
10%扩散剂 NF	2.0	
软水	85.2	
合计	100.0	

表 4.4-43 工业手套生产用凝固剂配方 份

组分	配方 1	配方 2	配方 3
氯化钙	30 ~ 35	25.5 ~ 27.5	30 ~ 36
淀粉	2 ~ 3	1.0 ~ 1.5	1.7 ~ 2.4
桃胶	0.5 ~ 0.8	—	0.61
陶土	—	10 ~ 15	—
新洁尔灭	—	—	0.01 ~ 0.02
甘油	—	—	1.75 ~ 3.4
水	余量	余量	余量
合计	100	100	100

注：配方 2：先将陶土加水膨胀，然后加淀粉糊化，再与氯化钙等混合。配方 3：氯化钙溶解于水，加入淀粉，升温糊化，再依次加入甘油、桃胶等。



表 4.4-44　工业手套胶乳配方（干比）　份

组　分	配　比
氯丁胶乳	100
氢氧化钠	0.2
氧化锌	5.0
硫黄	1.0
二苯硫脲	2.0
防老剂	1.0
碳酸钙	5.0
癸二酸二辛酯	5.0
颜料	适量

3.1.4　绝缘手套

绝缘手套主要用于电工作业的防护。天然橡胶本身为不导电的非极性的高分子材料，但其胶乳中含有一定量有导电能力的非橡胶组分，乳胶制品中残留的非橡胶组分及部分配合剂导致乳胶制品具有一定的导电性。因此采用天然胶乳生产绝缘手套，首先要对天然胶乳进行纯化，纯化程度越高，手套的绝缘性能就越好。天然胶乳纯化方法有离心法和膏化法，离心纯化的效果较好。离心法纯化是将天然胶乳用去离子水稀释，然后通过离心浓缩除去非橡胶组分的乳清，通过反复多次离心可以得到较高纯度的天然胶乳。膏化法纯化是将膏化剂加入天然胶乳中，通过静置即可除去胶乳中的非橡胶组分，使胶乳得到纯化。一般分两步，第一次膏化时，将胶乳稀释至25%±2%，加入干胶量0.2%的氢氧化钾，加入氨水使氨含量为1.2%±0.1%，加入干胶量0.2%～0.4%的膏化剂，并不断搅拌30 min；第二次膏化时，先将第一次膏化的胶乳稀释至25%±2%，将氨含量（总碱度）控制在0.7%±0.1%。加入干胶量0.1%～0.3%的膏化剂，不断搅拌30 min，静置2～7 d，然后除去乳清即可。常用的膏化剂为藻酸钠或藻酸铵，使用时按表4.4-45配制成2%的溶液。

对纯化后的胶乳进行硫化，即可用于绝缘手套的生产。表4.4-46为绝缘手套生产中常用的硫化胶乳配方。绝缘手套可以采用常用的凝固剂浸渍工艺，也可以不使用凝固剂而直接在胶乳中反复多次浸渍。使用凝固剂，浸渍效果好，效率高，但残留的凝固剂很难完全除尽，因而耐电压性能略差。相反，直接用胶乳反复浸渍得到的手套，耐电压性能良好，但生产效率低。在绝缘手套生产的整个工艺过程，从原材料到生产工艺各环节，应严防带入金属等导电物质，以免造成制品绝缘性能下降。

表 4.4-45　膏化剂溶液制备配方　份

组分	配比
膏化剂	2.0
26%氨水	10.0
苯酚	0.02
软水	87.98
合计	100

表 4.4-46　绝缘手套常用的硫化胶乳配方　份

组分	配比
胶乳	100.0
硫黄	1.0
促进剂 PX	0.5
促进剂 TMTD	0.5
防老剂 D	1.0
氧化锌	0.5
固体石蜡	3.0
瓦斯炭黑	0.3
平平加“O”	0.2
硫酸钡	15.0

3.1.5　医用导尿管

导尿管通常要在人体留置较长时间，故要求其材料与人体应具有良好的相容性，通常是通过化学反应在导尿管的表面覆盖一层硅酮或水凝胶。与导尿管同一类型的导管类产品，其制造工艺和技术要求也相同。常用的导尿管生产配方和凝固剂配方分别见表4.4-47和表4.4-48。导尿管表面处理常用的方法是将导尿管半成品浸入硅橡胶的甲苯溶液中（5%），停留一段时间，在导尿管的外壁沉积一层硅橡胶；国外的报道主要是在导尿管的表面涂覆一层水凝胶，水凝胶的配方参见表4.4-49。

表 4.4-47　导尿管生产中常用的预硫化胶乳配方　份

组分	配方 1	配方 2（无硫）	配方 3（低硫）
天然胶乳	100	100	100
酪素	0.16	0.1	0.5
氢氧化钾	0.1	0.1	0.1
促进剂 TMTD		3.0	1.0～1.5
硫黄	1.0		0.3
硫脲		1.0	0.5
氧化锌	0.5	1.0	0.5
促进剂 ZDC	1.0	2.0	
防老剂 264	1.0	1.0	1.0

注：硫化胶乳的技术指标为：总固体含量45%～50%，氯仿值三中～四初，氨含量0.3%～0.4%。硫化条件为：（60～65℃）×（30～60 min）。

表 4.4-48　导尿管生产用凝固剂配方　份

组分	配方 1	配方 2	配方 3
氯化钙	30～35	30～35	30～36
淀粉	2.0～3.0	1.0～1.5	1.7～2.4
桃胶	0.5～0.8	—	0.61
陶土	10～15	10～15	10～15
甘油	—	2.0	1.75～3.4
水	余量	余量	余量
合计	100	100	100

注：先将陶土加水膨胀，然后加淀粉糊化，再与氯化钙等混合。

表 4.4-49　用于导尿管表面处理的水凝胶配方

组分	用量/g
甲基丙烯酸羟乙酯	10 000
乙二醇双甲基丙烯酸酯	170
过辛酸叔丁酯	24

3.1.6 气球

气球主要包括玩具气球、云彩气球、节日气球和气象气球。

玩具气球主要采用离子沉积法生产，产品要求厚薄均匀、易吹易缩、色彩鲜艳，其配方应尽量考虑以低剂量的硫黄和低剂量的促进剂，并考虑加入适量的软化剂。云彩气球是表面具有多种色彩的玩具气球，其生产关键是在于气球表面着色。玩具气球（云彩气球）生产用的预硫化胶乳配方见表 4.4-50。生产玩具气球（云彩气球）主要采用氯化钙、硝酸钙为凝固剂，也可使用醋酸环已胺；一般以水为溶剂，也可采用乙醇或甲醇。凝固剂配方和颜料分散体配方分别见表 4.4-51 和表 4.4-52。

表 4.4-50 玩具气球（云彩气球）生产用预硫化胶乳配方 份

组分	玩具气球配方	云彩气球配方 1	云彩气球配方 2
天然胶乳	100	100	100
酪素	0.1～0.2	0.1	0.1
氢氧化钾	0.05～0.1	0.05～0.1	0.05～0.1
硫黄	0.75	0.75	0.75
促进剂 TMTD	0.3～0.5	0.3～0.5	0.3～0.5
促进剂 PX			0.1
氧化锌	0.5～0.75	0.2～0.3	0.3～0.4
防老剂 D	0.75	0.75	0.5
钛白粉	5	5	5
着色剂	2.3	2.3	2.3

注：硫化胶乳技术指标：总固体物 37.5%～38.5%，氨含量 0.25%～0.35%，黏度（落球式）6～6.5 s，氯仿值三末～四初，硫化条件 60℃×1 h。

表 4.4-51 玩具气球（云彩气球）生产用凝固剂配方 份

组分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
氯化钙	18～20	20	—	—	15
淀粉	0.5～1.0	—	—	—	—
桃胶	0.5	—	—	—	—
硝酸钙	—	—	20	—	—
醋酸环已胺	—	—	—	12.4	—
乙醇	—	60	—	80	—
甲醇	—	—	20	—	—
醋酸	—	—	—	7.6	—
陶土	—	—	—	—	7～10
水	余量	20	60	—	77～75
合计	100	100	100	100	100

表 4.4-52 玩具气球生产用颜料分散体配方 份

组分	配方 1	配方 2
颜料	3	3
10%氨酪素溶液	2.5	—
20%氢氧化钾溶液	0.2	—
非离子表面活性剂	—	0.5～1
扩散剂 NF	—	0.5
水	4.3	余量
合计	10	100

节日气球主要用于节日或庆典等喜庆场合，营造节日气氛，要求花色品种多，色彩鲜艳，充气后不得变形。气象气球主要是气象观测部门投放到高空，获取气象资料的一种工具，包括测风气球、平移气球和探空气球等。节日气球和气象气球生产工艺基本相同，工艺特点是采用充气定型，采用小型模具生产大规格气球产品，即将较厚的湿凝胶胶膜充气膨胀至适当的厚度。由于节日气球长时间在日光下曝晒，产品应有一定的耐老化性能。需要加入一定量的物理防老剂石蜡，在产品表面形成一层物理遮盖层，提高产品的耐光老化性能。此外，在配方中提高硫黄用量，同时配入适量的促进剂和活性剂使产品硫化充分，减少橡胶分子中的不饱和双键。气象气球要求具有一定的耐寒性，因此，在气象气球配方中都加入一定量的耐寒剂。最常用的为癸二酸二辛酯（DOS），也有采用低挥发性低黏度的石油馏分作为气象气球的耐寒剂。为使产品具有耐日光和大气老化，还需要加入一定量的防老剂，如防老剂 D、防老剂 401D-NA 和三嗪系列紫外线吸收剂等。也可采用紫外线吸收剂 2，4-二羟基苯甲酮来提高产品的耐寒老化性能。表 4.4-53 和表 4.4-54 分别为天然胶乳生产节日气球等的硫化胶乳配方和凝固剂配方，表 4.4-55 为氯丁胶乳的气象气球配方。

表 4.4-53 节日气球、探空气球等生产用预硫化胶乳配方 份

组分	节日气球 1	节日气球 2	测风气球	平移气球	探空气球
天然胶乳	100	100	100	100	100
硫黄	5.0	1.7	1.0	1.8	1.0
促进剂 PX	0.8	0.8	0.72	0.48	1.0
氧化锌	0.5	3.0	0.12	0.12	0.12
促进剂 DBH	3.0	2.0	—	—	—
防老剂 D	—	—	0.9	—	1.0
石蜡	3.0	2.0	—	2.0	—
酪素	0.5	0.1	0.18	0.3	0.3
氢氧化钾	0.4	—	0.12	0.24	0.15
扩散剂 LW	—	0.2	—	—	—
红颜料	3.0	2.0	1.8	—	—
炭黑		—	1.2	—	—
黄颜料	—	—	1.44	—	—
防老剂 MB	—	—		1.8	—
防老剂 401D-NA	—	—	—	—	0.5～1.0
癸二酸二辛酯	—	—	—	—	3.0～5.0

注：要求总固体物含量为 50%～52%，氯仿值为二中，黏度为（20±5）mPa·s。

表 4.4-54 探空气球等生产用凝固剂配方 份

组分	用量	备注
氯化钙	18～20	技术条件：钙含量为 18%～20%，附着量为 0.09%～0.15%
陶土	30～35	
正丁醇	0.5	
水	余量	
合计	100	

表 4.4-55 氯丁胶乳气象气球配方 份

组分	配比
氯丁胶乳	100
硫黄	1.0
二苯硫脲	2.0
氧化锌	5.0
防老剂	2.0
稳定剂	0.2
增塑剂	3~5.0
总固体含量/%	45

3.1.7 避孕套

避孕套主要是男性用的一种计生用具，也属于浸渍类产品，所不同的是避孕套的生产不使用凝固剂，主要通过多次浸渍胶乳（2~3次），在金属模具上成膜。国内生产的避孕套品种比较单一，国外的花色品种较多，近年来还开发出了女用避孕套。常见的避孕套生产配方见表4.4-56，其硫化胶乳的技术指标为，总固体物含量49%~50%，氯仿值四初，氨含量0.6以上，黏度20~25 mPa·s，pH值10.5~11。其他典型的避孕套硫化胶乳配方见表4.4-57。

表 4.4-56 避孕套生产用预硫化胶乳配方 份

组分	用量
天然胶乳	100
酪素	0.1
氢氧化钾	0.05
硫黄	1.0
氧化锌	0.5~0.75
促进剂 PX	0.75
防老剂 DOD	0.75

表 4.4-57 避孕套硫化胶乳典型配方 份

组分	1	2	3
天然胶乳（干比）	100	100	100
硫黄	1.2	1.2~1.5	1.0
促进剂 PX	0.35	0.5	—
促进剂 ZDC	0.10	0~0.5	0.8
防老剂 264	1.0	1.0	1.0
防老剂 DBH	—	—	—
氧化锌	0.65	0.5	0.75
酪素	0.25	0.1~0.25	0.75
扩散剂 NF	0.15	0~0.1	—
平平加“O”	0.10	0~0.1	—
氢氧化钾	—	0.05~0.3	0~0.1
氨水	适量	适量	适量

3.1.8 其他浸渍制品

其他胶乳浸渍制品的种类还很繁杂，但其制造工艺与玩具气球等基本相同，表4.4-58列出了其中一些制品的生产用参考配方。

表 4.4-58 部分乳胶杂制品的配方 份

组分	炸药袋	气门芯	球胆	钢笔胆	衣用靴	避孕套隔膜	橄榄球胆
天然胶乳	100	100	100	100	100	100	100
酪素	0.2	0.4	0.3	0.1~0.3	0.1	0.5	0.25
平平加“O”	0.1	—	—	0.5	—	—	
氢氧化钾	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.15	0.5
硫黄	1.0	1.2	1.0	2.0	1.0	0.75	—
氧化锌	0.8~1.1	0.8	1.0	1.0	1.0	0.15	1.0
促进剂 PX	0.2	—	—	0.8	—	1.2	1.0
促进剂 TT	0.6	1.0	—	—	0.75	—	3.0
促进剂 ZDC	—	—	0.75	—	0.2	—	—
防老剂 D	0.5	1.0	—	0.5	1.5	—	—
防老剂 MB	—	—	0.5	—	—	0.5	0.5
颜料	—	—	0.2	—	—	—	—

3.2 海绵制品

海绵制品又称泡沫制品，是用机械或化学方法将配合胶乳发泡、注模而制成的制品。胶乳海绵是低密度的多孔连孔橡胶材料，其特点是在胶凝前须使胶乳中产生大量稳定的气泡。胶乳海绵的质量小，弹性好，具有优异的缓冲减震性能和良好的耐压缩疲劳性能，可用于防震、隔音、隔热、密封等方面。海绵制品采用的胶乳通常要求具有浓度高、氨含量低、泡沫稳定性好、定型和胶凝时间的间隔适中、游离钙镁含量低等特点。

胶乳海绵可分为模型制品和非模型制品（衬里海绵、涂布海绵、地毯海绵）两大类，按照发泡程度又分为完全发泡型产品和部分发泡型产品。胶乳海绵每立方厘米体积中含有约1.5×10^4~2×10^5个气孔，这些气孔约有90%~95%是彼此相联的，气孔中充满空气，气孔的大小在0.05~2 mm之间。胶乳海绵的生产中发泡和胶凝是至关重要的。

发泡即是向配料胶乳中导入空气或其他气体，使胶乳形成多孔结构的过程。其中机械发泡是通过机械搅拌将空气导入胶乳产生气泡，同时表面活性剂在空气-乳清和橡胶-乳清两个体系中起到稳定作用；化学发泡是通过化学反应在胶乳中产生气泡，常用的化学发泡剂为过氧化氢、碳酸氢铵等。不论采用哪种发泡方法，产生的气泡必须不溶于水。

泡沫胶乳胶凝是在物理或凝固物质作用下，胶乳粒子的运动速率逐渐减慢，互相靠近，最后形成网状结构的过程。胶凝速率太快，胶乳粒子瞬间失去保护作用使表面黏合在一起，会出现局部凝块，结构不均匀。缓慢的胶凝过程可使凝胶结构比较均匀，产品各向同性。故一般采用迟缓胶凝剂氟硅酸钠，配合使用硝酸铵、硫酸铵、氯化铵、二苯胍等辅助胶凝剂。此外，泡沫胶乳也可通过热敏剂或凝固剂进行胶凝。

3.2.1 模型胶乳海绵

按照胶乳的发泡方法，胶乳海绵的生产有邓禄普法、塔莱特法、凝固法等。

1）邓禄普法 邓禄普法是采用硅氟化钠使泡沫胶乳胶凝的方法。图4.4-3为邓禄普法生产胶乳海绵的工艺流程。邓禄普法生产胶乳海绵所用的胶乳主要是天然胶乳，也可采

用合成胶乳如丁苯胶乳、丁腈胶乳等。合成胶乳可以单独使用，也可与天然胶乳并用。表 4.4-59 和表 4.4-60 列出了一些常用的生产配方。

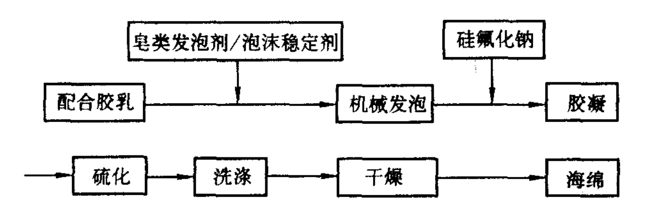


图 4.4-3 采用邓禄普法生产胶乳海绵的工艺流程

表 4.4-59 天然胶乳海绵配方 份

组分	1	2	3	4
天然胶乳	100	100	100	100
硫黄	2.0	2.5	2.5	2.7
促进剂 ZDC			1.0	
促进剂 PX		1.0		1.2
促进剂 PPD	0.75			
促进剂 MZ	1.0		1.0	
促进剂 M		1.2		1.2
防老剂 SP			1.0	
防老剂 MB	1.0			1.5
防老剂 D		1.0		
蓖麻油钾	1.0	1.0	1.0	1.5~2.2
氧化锌	3.0	2.5	2.5	3.0
硝酸铵	0.6			
硫酸铵				0.9~2.2
二苯胍		0.5		
Na_2SiF_6	0.1	1.0~1.75	1.0~1.2	0.8~1.3
填充剂	根据需要			

表 4.4-60 几种海绵的生产配方（干比） 份

项目	纯胶海绵	地毯海绵	耐热海绵	填料海绵	天然胶乳/丁苯胶乳海绵	
天然胶乳	100	100	100	100	50/50	25/75
混合料					7.5	7.5
硫黄	2.7	2.7		2.7	2	2
促进剂 M	1.8	1.2	1.5	1.2		
促进剂 PX	1.2	1.7		1.2		
促进剂 TT			5.0			
硫脲			3.0			
防老剂 DBH	0.75	0.75		0.75		
防老剂 MB	0.75	0.75	2.0	0.75		
蓖麻油钾	1.7	2.7	0.5~1.0	1.0		
滑石粉				20	15	10
废胶末		100				
泡沫稳定剂			0.2~0.5			
氧化锌	3.0	3.0	5.0	3.0	5.0	5.0
硅氟化钠	0.9	0.9	1.0~2.0	1.1	2.88	2.25
氢氧化钾	0.25	0.25		0.25	0.3	0.3
硫酸铵	1.5	1.7		1.8	5.0	5.0
甲醛	2.5	2.5		2.5		
胰蛋白酶				0.05		
软水	适量	适量	适量	适量	适量	适量

混合料配比：硫黄 24.04，促进剂 M 11.54，防老剂 MB 14.42，酪素 3.3，软水 46.43。

邓禄普法生产胶乳海绵采用的发泡方法有间歇式发泡和连续式发泡。间歇式发泡是先将配有稳定剂的胶乳，助泡剂、氧化锌和迟缓胶凝剂以外的其他配料加以混合，室温熟成一段时间后，用发泡机高速搅拌发泡，随着稳定剂的消耗，泡沫达到一定体积后就不能再增大了。当达到所要求的发泡体积时，降低搅拌速率进行匀泡。使大气泡消除，得到大小均匀的泡孔，此时加入泡沫稳定剂以及氧化锌和迟缓胶凝剂等。同时将泡沫胶乳的 pH 调节到 6~7，以利于泡沫增加。随后立即将泡沫胶乳注入模型，模型温度约 40℃。然后将注满胶乳的模型移入加热箱进行胶凝定型、硫化等。间歇发泡法只能进行小批量生产，效率低，损耗大。

连续发泡是将配合胶乳与空气一起计量输入一个长形直腔室的底部，然后用笼式搅拌器发泡，并将泡沫沿腔室的斜槽连续地送入配有搅拌器的第二腔室，并与氧化锌和胶凝剂等混合。连续发泡的优点为能得到均匀、良好结构的产品，密度和孔径更加均匀；虽然泡沫密度易变化，但能控制在所要求的 ±2% 之间；低密度的泡沫不须像间歇式发泡那样过于长时间的搅拌；胶乳损耗降低；废品率下降；人工费用减少。

2）塔莱特法　塔勒莱法是通过化学发泡生产海绵的方法，常用的化学发泡剂有过氧化氢、碳酸氢铵等，为了加速发泡剂的分解，通常加入少量催化剂如过氧化氢酶、酵母。在一定条件下，发泡剂分解放出的气体使胶乳发泡充满模型，然后再往模型中通入 -32℃ 的冷冻剂使发泡胶乳冷冻定型，通入二氧化碳进行胶凝，接着在 107℃ 的加热箱硫化、洗涤、干燥等即可。塔勒莱法生产胶乳海绵的胶乳配方参见表 4.4-61。

表 4.4-61 塔勒莱法生产胶乳海绵的胶乳配方 份

组分	用量
天然胶乳	100
油酸钾溶液	1.0
氧化锌分散体	5.0
硫黄分散体	2.0
防老剂分散体	1.0
促进剂分散体	1.0
过氧化氢	3.0
酵母糊	0.4



3）热敏凝固法　热敏凝固法是在胶乳中加入热敏剂，发泡后再加热凝固的一种方法。胶乳海绵常用的热敏剂是铵盐（如氯化铵、硫酸铵），以及硝基丙烷、聚丙二醇、聚丙二醇醚、聚硅氧烷、水溶性十五硅氧烷等，一般用量在0.2～2.0份。参考配方见表4.4-62和表4.4-63。

表4.4-62　热敏凝固法生产胶乳海绵的胶乳配方（湿比）　份

原料		模制海绵	涂布海绵
A组分	60%天然胶乳	167.0	167.0
	20%蓖麻油钾	1.0	6.0
	50%防老剂	2.0	2.0
	10%酪素		10.0
	50%促进剂EZ	2.0	2.0
	50%促进剂M	2.0	2.0
	50%硫黄	5.0	5.0
B组分	50%填料	根据要求定	—
	陶土	—	70～100
	50%颜料	根据要求定	根据要求定
	25%聚丙二醇	10.0	4.0
	10%泡沫稳定剂	1.0	6.0
	50%氧化锌	6.0	6.0

注：将A组分发泡到所要求的体积，加入B组分，此时，搅拌减速使均匀混合即可。然后将胶乳注入预热到55～65℃的模型中，胶凝后，100℃硫化30 min，洗涤干燥。

表4.4-63　热敏凝固法配方（干比）　份

材料	配方Ⅰ	配方Ⅱ
60%（高氨型）天然胶乳	100.0	100.0
50%硫黄	2.5	2.5
50%促进剂EZ	1.0	1.0
50%促进剂MZ	1.0	0.5～1.5
50%防老剂	2.0	2.0
20%油酸钾	0.2～0.5	1.0～1.5
80%硬质黏土	—	70～100
酪蛋白酸铵	—	1.0
50%颜料	适量	适量
20%HS35/40	0～3.0	1.0～2.0
10%阳离子表面活性剂	0.05～0.2	0.1～0.5
50%氧化锌	3.0～5.0	3.5～5.0

3.2.2　非模型海绵制品

非模型海绵制品主要是指纺织物涂布海绵及海绵衬垫，制造工艺包括胶乳配合、发泡、涂布、胶凝、硫化干燥等步骤。涂布的方法有涂胶刀涂胶法、滚筒涂胶法等，其中滚筒涂胶设备在胶乳胶凝时滚筒能转动，减少了停机清洗的时间，应用比较普遍。

非模型海绵制品种类很多，这里主要介绍胶乳地毯。在地毯工业中，胶乳主要作为背衬材料来使用。胶乳地毯所用胶乳最初主要为天然胶乳，后来逐渐过渡到以丁苯胶乳（包括羧基丁苯胶乳）为主，现多采用二者并用。胶乳的胶凝除热敏胶凝外，还有自胶凝的方式，即主要通过一些有机助剂，在加热时与胶乳作用，使胶乳的稳定性下降而胶凝。天然胶乳及以天然胶乳为主的并用胶乳，所得到的海绵背衬综合性能好，力学性能如抗拉强度、扯断伸长率、抗撕裂强度、剥离强度、弹性等都比较高，耐疲劳模量损失和压缩模量都比较低。地毯用丁苯胶乳的化学稳定性、机械稳定性、增稠效果等比天然胶乳高，容易获得高总固体含量的配合胶乳。羧基丁苯胶乳因极性增加，与纤维表面的黏合效果最佳。在胶乳中加入填充剂，可改善地毯的手感，常用的填充剂有贝壳粉、重质碳酸钙、重晶石粉、白土等，用量可高达500%。在天然胶乳及合成胶乳中加入聚醋酸乙烯胶乳（总固体含量20%～40%），可以改善染色性能。表4.4-64、表4.4-65和表4.4-66是一些胶乳地毯背衬的配方。

表4.4-64　天然胶乳地毯背衬配方　份

材料	配方1	配方2
天然胶乳	100.0	100.0
硫黄	2.6	1.0
氧化锌	3.0	1.0
促进剂M	1.1	1.0
促进剂PX	1.5	—
防老剂DBH	1.0	1.5
防老剂MB	0.5	—
废胶粉	90～100	—
软皂	3.0	—
硅氟酸钠	1.0	—
氢氧化钾	0.25	0.2
硫酸铵	1.7	—
甲醛	3.0	—
轻质碳酸钙	—	200
动物胶粉	—	200

表4.4-65　丁苯胶乳地毯背衬配方　份

材料	配方1	配方2	配方3
丁苯胶乳	100.0	100.0	—
羧基丁苯胶乳	—	—	100.0
氢氧化钾	0.3	0.2	—
硫黄	1.5	1.5	—
促进剂EZ	1.0	1.0	—
50%促进剂M	1.0	0.5～1.5	—
50%防老剂	2.0	2.0	—
油酸钾	1.5	1.5	—
四焦磷酸钾	1.0	0.5	—
重质碳酸钙	200	70～100	—
轻质碳酸钙	—	—	400
苯乙烯苯酚	1.5	1.5	—
丙烯酸钠	2.5	2.5	2.0
氧化锌	2.0	2.0	—
淀粉	—	—	40.0



表 4.4-66　裁绒地毯背衬配方　　份

材料	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
天然胶乳	100.0	—	100.0	—
丁苯胶乳	—	100.0	—	100.0
醋酸乙烯胶乳	—	5.0	—	—
硫黄	1.5	1.75	—	1.5
促进剂 M	—	—	—	1.5
促进剂 EZ	1.0	1.5	2.0	1.5
促进剂 MZ	1.0	1.5	—	1.5
硫脲	—	—	1.0	
防老剂	2.0	2.0	2.0	2.0
油酸钾	—	1.5	—	—
氢氧化钾	0.5	—	—	—
2-（2-甲基环己基）-4，6-二甲基苯酚	1.0	1.0	1.0	1.5
三壬基苯基亚磷酸酯	—	1.0	—	—
轻质碳酸钙	—	5.0	—	—
重质碳酸钙	450	—	200	200
50%颜料	适量	适量	适量	适量
陶土	—	—	100	100
氧化锌	3.0	3.0	3.0	3.0

3.3　压出制品

压出制品是配合（或预硫化）胶乳在力的作用下通过按照产品断面要求专门设计的口型压出后凝固而制得。通过压出可以制备空心的胶管和实心的胶丝等。压出制品采用的胶乳要求非橡胶物质含量少、胶凝温度高，但胶凝时间要短、挥发性脂肪酸值低、黏度低等。压出制品主要包括输血胶管、橡胶丝、输液管等。

3.3.1　输血胶管

采用压出工艺生产输血胶管不用凝固剂，制品中不含对人体有害的钙离子，并且通过连续压出可制成任意长度的胶管，胶管的厚度基本一致。该工艺主要是将含有热敏剂的预硫化胶乳流过专用模具（压出头）时，在模具夹层的热水（约 60℃）的作用下，热敏剂分解释放出锌离子使胶乳胶凝，形成胶管，再经过水洗、干燥硫化、表面处理等而制得产品。输血胶管的压出头可用不锈钢或耐热玻璃制作，要求内壁光滑。

由于输血胶管主要用于输血，要求原材料胶乳纯净、无毒，通常为一级离心浓缩天然胶乳，不得含有对人体有害的保存剂如五氯酚钠等。还应选择无毒、硫化效果好、能赋予输血胶管良好耐蒸煮性能的配合剂。一般选用硫黄硫化体系，促进剂为秋兰姆和噻唑类并用，使硫化胶乳具有较平坦的硫化曲线，制品有良好的耐老化性能。为了提高制品的透明度，一般采用碳酸锌为活化剂。

输血胶管可采用无机热敏剂和有机热敏剂。无机热敏剂通常为锌氨络合物，可预先配制成约 20% 的锌氨络离子溶液，再按适当的比例（100 g 胶乳加 1～5 g 锌铵络合物溶液）加入胶乳中。无机热敏剂价格低廉，国内企业主要采用无机热敏剂生产输血胶管。无机热敏剂的配制参见表 4.4-67。有机热敏剂主要是一些多聚醚、蛋白酶等。采用有机热敏剂时，胶乳应除氨，并且 pH 值应控制在 8～9，若与氧化锌配合使用则效果更好。国外企业主要采用有机高分子热敏剂。几种常用有机热敏剂见表 4.4-68。输血胶管热敏胶乳的配方见表 4.4-69 和表 4.4-70。

为了防止胶管中残留的配合剂或其他杂质析出进入血液，通常要对输血胶管进行表面氯化处理。表 4.4-71 为输血胶管表面处理液配方。利用盐酸与次氯酸盐（通常用漂白剂）反应，产生新生态氯，可直接在胶管的表面形成一层氯化橡胶，常温处理 3～5 min，再用 70～80℃的热水或大苏打溶液冲洗 1 h。

表 4.4-67　无机热敏剂的配制　　份

组分	用量（湿比）
氯化锌	150
软水	150
10%硫酸铵	18
28%氨水	600

表 4.4-68　四种常用有机热敏剂牌号、浊点、使用量

品名	商品牌号	浊点/℃	用量/份
聚乙烯甲基醚（PVME）	Lutonal M40（BASF）	34～35（15%）	1～2
聚丙二醇醚（PPG）	Polyglycol S35/40（Shell）	33（25%）	2～2.2
聚醚缩甲醛（PEPF）	Coaqulont WS46（Bayer）	50（5%）	1～2
聚有机硅氧烷（PPS）	Coaqulont WS（Bayer）	31（15%）	0.5～5

表 4.4-69　输血胶管热敏胶乳（无机热敏剂）份

组分	配方
天然胶乳	100
硫黄	1.0～1.2
促进剂 TMTD	1.0
碳酸锌	0.75
促进剂 DM	0.3～0.4
酪素	0～0.1
氯化铵	适量
油酸铵	适量
锌铵热敏剂	5～6

注：预硫化胶乳技术指标：总固体含量 50%～55%，黏度（12±2）mPa·s，热稳定性 65～115 s，氯仿值二末～三初。预硫化条件（60～65℃）×60 min。将预硫化胶乳过滤后加入锌铵络合物溶液。

表 4.4-70　输血胶管热敏胶乳（有机热敏剂）份

组分	配方 1	配方 2
天然胶乳	100	100
非离子稳定剂溶液	1.0	2.0
甲醛溶液	2.2	适量
水	30	15～60
硫黄分散体	1.75	1.75



续表 4.4-70

组分	配方 1	配方 2
促进剂 ZDEC 分散体	1.0	—
促进剂 PX	—	1.0
氧化锌分散体	1.0	1.5
防老剂分散体	1.0	1.0
聚乙烯甲基醚溶液	2.0	1.5

表 4.4-71　输血胶管表面处理液　份

组分	配方 1	配方 2
次氯酸钠（游离氯含量 87%）	1.04	—
次氯酸钙（一级）	—	0.3
浓盐酸	0.52	0.3~0.4
水	78.44	100

3.3.2　橡胶丝

橡胶丝主要用于服装行业松紧带的生产，目前采用的压出工艺是利用压缩空气将预硫化胶乳通过一金属喷嘴直接喷射到盐酸池内，在酸的作用下随即凝固成胶丝，反复清洗干燥即可。压出工艺生产的胶丝具有老化性能好、强度高、伸长大、工艺简便、产品表面光滑、粗细均匀、长度任意等特点。

橡胶丝直径一般为 1.3~0.2 mm。国外普遍采用“带状胶丝”规格，是将十几根单丝并成带状，使用时又可逐根剥离。方法是在胶丝干燥后，浸入石蜡和二氧化硅粉末的分散液中（其配方参见表 4.4-72），再将单丝在平面上集束成带，然后干燥硫化。分散液在胶丝表面既起隔离作用，又能起粘着作用，同时还能防止紫外线和湿空气的老化作用，减少摩擦损耗。

表 4.4-72　石蜡隔离液配方　份

组分	配比
13%石蜡乳化液	200.0
无水硅酸钠粉	5.0
油酸钾	0.25
焦磷酸钾	0.03
水	94.72
合计	300

橡胶丝生产用的天然胶乳配合之前要进行除氨处理，目的是防止形成锌氨络合物，降低胶乳的稳定性；提高凝固池内初凝胶丝的胶凝强度，防止胶丝断丝。橡胶丝预硫化天然胶乳配方见表 4.4-73，胶乳胶丝凝固介质一般采用 20%~60%乙酸溶液，其技术条件参见表 4.4-74，也有采用 15%~20%的盐酸或 pH 为 5.0~6.5 的缓冲液。氯丁胶乳胶丝的配方见表 4.4-75。

表 4.4-73　橡胶丝预硫化胶乳配方　份

组分	普通胶丝	耐热胶丝
天然胶乳	100	100
氢氧化钾	0.4	0.4
月桂酸钾	0.5	0.5
硫黄分散体	1.5	0.2

续表 4.4-73

组分	普通胶丝	耐热胶丝
促进剂 ZMBT	1.5	1.0
促进剂 CDBC	0.3	—
促进剂 TMTD	—	2.0
促进剂 ZDEC	—	2.0
氧化锌	1.5	2.0
防老剂	2.0	1.75
硫脲	—	0.5
二氧化钛	5.0	5.0

表 4.4-74　以醋酸为胶凝介质进行胶丝胶凝的技术条件

胶凝条件	27~45 支	45~65 支	65~100 支
介质	醋酸	醋酸	醋酸
温度/℃	31±5	28±5	25±5
浓度/%	30±3	27±3	24±3

表 4.4-75　氯丁胶乳胶丝配方　份

原料	1	2
氯丁胶乳（干比）	100.0	100.0
氧化锌	15.0	8~10.0
硫黄	1.0	—
二苯硫脲	2.0	—
防老剂	2.0	2.0
促进剂 TP	—	1.0
陶土	—	2~3.0
二氧化钛	10.0	—
烷基硫酸钠	0.25	—
硅酸钠	1.5	0.5~1.0
乙二胺	0.25	—

3.4　铸模制品

胶凝方法有以下几种。

1）脱水胶凝　胶乳中的水分被多孔模型吸收，使胶乳胶凝，沉积在模型内壁。这类模具主要有石膏或素烧陶瓷模具。

2）热敏胶凝　利用热敏剂使胶乳在一定温度下进行胶凝的技术。热敏剂可以采用无机热敏剂或水溶性高分子热敏剂。无机热敏剂是由硫酸铵等与氧化锌反应生成的锌氨络合物胶凝（又称凯撒姆法）。有机胶凝剂一般采用聚乙烯甲基醚（PVME）、聚丙二醇（PPG）、聚硅氧烷类热敏剂。使用 PVME 时，如果是氨保存胶乳，必须事先用甲醛除氨。使用 PPG 时，虽然不需要除氨，但要加入氧化锌，配合胶乳需要熟成数小时。

3）邓禄普法　利用硅氟化钠在胶乳中吸水分解，使胶乳脱水而产生胶凝。

4）其他胶凝法　凝固剂胶凝是将多价金属盐（如硝酸钙等）和有机乙酸盐（如环己胺乙酸盐）的水或醇溶液（凝固剂）涂抹在模型内壁，再铸模，胶乳在凝固剂的作用下产



生胶凝。

胰蛋白酶胶凝是通过胰蛋白酶分解破坏天然胶乳的蛋白质保护层，使天然胶乳失去稳定，从而达到胶凝。胰蛋白酶使胶乳胶凝的特性温度约为 85℃，通常 100 份 60%浓缩胶乳加入 1 份 10%的胰蛋白酶。

表 4.4-76、表 4.4-77 和表 4.4-78 分别是一些胶乳铸模制品常用的生产配方。

表 4.4-76 采用热敏剂进行胶凝的配方 份

组分	凯撒姆法	胰蛋白酶法	防毒面具
天然胶乳	100	100	100
胶体硫黄	1.0~1.5	1.0~1.5	0.8~1.2
活性氧化锌	0.9~1.5	1.8	0.5~1.0
促进剂 PX	1.0~1.2	—	0.5
促进剂 ZDC	—	0.5~0.7	1.0
促进剂 TP	0.01~0.1	—	—
防老剂	1.0~2.0	1.0	0.8~1.5
硫酸铵溶液	1.5~2.5	—	0.7~1.5
胰蛋白酶	—	1.0	—
藻酸铵	—	1.0	—
颜料	—	—	0.03
非离子表面活性剂①	0.05~0.5	—	—
酪素	—	0.04	—
硫化条件	100℃×30	—	—

① 羟基乙烯，烷基醚等。

表 4.4-77 使用有机热敏剂进行胶凝的配方 份

组分	高氨型浓缩胶乳	低氨型浓缩胶乳
天然胶乳	100	100
胶体硫黄	1.0~1.2	1.0~1.5
活性氧化锌	1.0	1.0~1.5
促进剂 PX	—	0.5~0.8
促进剂 BZ	1.0	—
防老剂	1.0~2.0	1.0~2.0
热敏剂 PVME（15%）	—	1.0~3.0
热敏剂 PPG（25%）	1.5~2.5	—
25%非离子表面活性剂	0.05~0.2	0.05~0.2
硫化条件	100℃×30 min	100℃×30 min

表 4.4-78 石膏模型铸模用胶料配方 份

组分	硬质	硬质	半硬质	半硬质	半硬质	软质
天然胶乳	100	100	100	100	100	100
酪素	0.5	0.5	—		—	—
硫黄	5.0	3.0	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 ZDC	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
氧化锌	5.0	5.0	1.5	1.5	1.5	1.5
陶土	100	—	—	—	—	—
碳酸钙	—	300	—	100	75	—
高岭土	—	—	50.0	—	—	—
焦磷酸钠	—	—	—	—	0.5	—
湿润剂	—	—	0.2	0.26	—	—

3.5 胶乳纸张

胶乳纸张主要指采用胶乳处理的书写纸、印刷纸、防水纸等。胶乳处理的目的在于提高纸张的柔韧性、耐折性、耐水性、抗撕裂性，以及提高书写和印刷质量、节约油墨等。胶乳用于纸张加工的量相当大，尤其是合成胶乳（如丁苯胶乳及其改性胶乳、丁腈胶乳等）由于具有粒子小、稳定性高、浸透能力强、耐老化性能好等优点，在造纸工业的应用相对广泛。

造纸工业常用的纸张处理方法有打浆法、浸渍法和涂胶法等，其中浸渍法比较常用。浸渍法又分为湿纸张浸渍法和干纸张浸渍法。浸渍用胶乳的总固体含量常为 10%~25%，并加入适量的湿润剂以提高胶乳的浸透能力。浸渍后的纸张经挤压辊除去多余的胶乳，然后进行干燥、涂漆、压花、硫化处理等。表 4.4-79 和表 4.4-80 是纸张浸渍和纸张涂胶用胶乳的配方。

表 4.4-79 纸张浸渍用胶料配方 份

组分	1	2	3	4
天然胶乳	100	—		—
丁苯胶乳		100		—
氯丁胶乳	—	—	100	—
丁腈胶乳	—	—	—	100
稳定剂	0.5	0.25~0.5	1~2	1.0
超促进剂	0.5~1.0	0.75~1.25	—	1.0
氨基乙酸	—	—	0.5	—
铵盐	—	—	1~3.0	—
硫黄	1.0	1.0	—	2.5
氧化锌	1.0	2.0	7~7.5	1.0
防老剂	1.0	1.0	2~2.5	3.0

表 4.4-80 纸张涂胶胶乳配方 份

组分	防水涂层	书写纸张表面涂层	胶版纸张涂层
天然胶乳	100.0	—	—
丁苯胶乳	—	100	—
羧基丁苯胶乳	—	—	100
硫黄	1.5	—	—
氧化锌	1.0~2.0	—	—
促进剂	0.5	—	—
石蜡	1.5	—	—
玻璃粉	—	30	—
魔芋粉	—	50	—
白土	—	—	80
酪素	0.5	—	—
沉淀碳酸钙	—	—	20
颜料	适量	适量	适量



3.6 胶黏剂

胶乳型胶黏剂主要用于粘合纸张、纺织物、皮革、玻璃和陶瓷等。

天然胶乳胶黏剂具有成本低、不易燃烧、不含有毒溶剂、可以任意配制成各种比例的固形物含量和黏度、渗透和湿润程度易于控制、能够黏合已被水湿润的表面等多种优点，因而应用范围越来越广，消耗量逐年增加。通常采用在天然胶乳中添加增黏剂的方法配制胶黏剂。增黏剂的作用主要是提高胶乳的黏度，能提高天然胶乳黏度的物质包括能溶解于水的酪素、动物胶、虫胶、淀粉、硅酸钠等，不溶解于水的植物油、矿物油、树脂、松香等。改性天然胶乳现已常用于配制胶黏剂，通过对天然胶乳进行了一系列化学改性，如环氧化改性、甲基丙烯酸甲酯接枝改性等，在天然橡胶分子链上引入极性基团，能显著改善天然橡胶对多种材料的粘合效果，应用范围越来越广，需求量正逐年增加。一些胶黏剂的配方可参见表 4.4-81、表 4.4-82 和表 4.4-83。

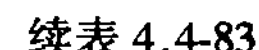
表 4.4-81　通用型胶黏剂

组分	质量份
天然胶乳	100
酒精	10 ~ 15
10% 酪素	10
油酸	2.0
175 ~ 240 石油馏分	60
氨水	2.0
水	60

表 4.4-82　不同用途的胶黏剂配方　　份

组分	木材用胶黏剂	防水胶黏剂	金属用胶黏剂	纸张用胶黏剂	皮革用胶黏剂
天然胶乳	100	100	100	100	100
硫黄	2.0	2.0	18		
氧化锌	3.0	15	2.0		
促进剂	0.5 ~ 1.0		0.5		
重铬酸钾		5.0 ~ 10			
40% 甲醛			4.0		
明胶、糊精或酪素	10 ~ 20	10		3.0	
桃胶				6.0	
皂土	2.0				
血红蛋白			40		
鱼胶					6.0
填充剂		30			
水	适量	适量	适量	80	100

表 4.4-83　天然胶乳胶黏剂配方　　份


续表 4.4-83

原料	模压皮鞋用	瓷砖用	汽车内饰用
天然胶乳	100.0	100.0	100.0
酪素	0.5		
扩散剂 NF	4.0		
硫黄	0.5		
促进剂 TT	0.5		
防老剂	防老剂 D 1.5		2.0
氧化锌	0.5		
甲基纤维素		适量	2.0
石膏		130 ~ 200	
膨润土		10.0	
陶土			50.0
表面活性剂		1.0	
古马隆树脂			20.0
增黏树脂		20.0	

除天然胶乳外，氯丁胶乳等多种合成胶乳也常用作胶黏剂。表 4.4-84 是氯丁胶乳胶黏剂配方。

表 4.4-84　通用型氯丁胶乳胶黏剂配方

原材料	用于塑料表面	PVC、瓷砖与基材粘合	铝箔与牛皮纸粘合
氯丁胶乳（Neoprene 750）	100.0		
氯丁胶乳（Neoprene 635）		100.0	
氯丁胶乳（Neoprene842A）			100.0
表面活性剂	适量	适量	适量
氧化锌	10.0	15.0	15.0
防老剂	2.0	2.0	2.0
萜烯-酚醛树脂	35.0		
液态萜烯树脂	50.0		
松香酸酯		75	
酪素			50.0
蛋白质			4.0
消泡剂			适量

3.7 其他类型产品

3.7.1 纺织物上胶

胶乳常用于提高织物和纤维与聚合物间的粘接力。纺织物上胶可分为浸胶和覆胶，织物浸胶主要用于轮胎帘布的生产，而织物覆胶则主要用于生产防水布、运输带、传动带、气球等制品。

1）纺织物浸胶　纺织物浸胶是将纺织物直接浸入配合胶乳，然后采用刮刀除去多余的胶乳，经过干燥后即可作为轮胎帘布使用。纺织物浸胶所用的胶乳以为离心浓缩天然胶乳为主。但是，由于合成胶乳粒子比较小，更容易渗入织物内部，耐老化性能比较好，合成胶乳在纺织物浸胶方面的应用逐年增加。天然胶乳用于纺织物浸胶的配方见表 4.4-85。表 4.4-86 为用于织物浸渍的胶黏剂配方，表 4.4-87 为用于轮胎的人造丝和尼龙帘线浸胶配方。

2）纺织物覆胶　纺织物的覆胶分涂胶法、滚筒法、喷雾法和电沉积法等四种方法。



表 4.4-85 纺织物浸胶配合胶乳配方 份

组 分	湿 重
天然胶乳	100
氧化锌	1.0～3.0
硫黄	2.0～3.0
防老剂	1.0～3.0
促进剂	0.6～1.2
湿润剂	0.4～2.0

表 4.4-86 用于织物浸渍的胶黏剂配方 份

组 分	含 量
丁吡胶乳	10.68～11.24
酚醛树脂	0.84～0.97
亚甲基双苯二异氰酸酯	0.57～0.71
甲醛	0.46～0.53
环氧树脂	0.23～0.3
金属化合物	0.003～0.006
水	适量

表 4.4-87 人造丝和尼龙帘线浸胶配方 份

组 分	人造丝	尼龙
丁吡胶乳（干比）	20.0	100.0
丁苯胶乳 2000 或 2108	80.0	—
酚醛树脂液	17.3	17.3
28%氨水	—	11.3
总固体含量/%	12.0	20.0
pH 值	8.0～8.5	10.0～10.5

注：酚醛树脂液配比：间苯二酚 110，甲醛 6.0，氢氧化钠 0.3。总固体含量 5%。pH 值 7.0～7.5。

纺织物的涂胶是在专用的涂胶机上进行。常用的涂胶机为卧式涂胶机，由涂胶刀、操作辊以及干燥板所组成。涂胶刀应采用不锈钢制作，要求平整光滑，无弯曲和缺口。操作辊采用铸铁制作，在外层包有一层耐酸碱橡胶。干燥板可采用钢板制作，上面安装蒸汽管道加热。为了防止纺织物下垂，在干燥板上下装有支撑辊，纺织物涂胶前由机头布引入涂胶机，进行涂胶、干燥、卷取等。如果涂胶厚度不够，可进行第二次涂胶。涂胶时，纺织物的张力约为其强力的10%，线速度为 3～22 m。涂胶厚度取决于涂胶刀与纺织物间的松紧程度、刀口宽度和刀口与纺织物的角度。浸透程度取决于胶乳湿润能力、黏度、表面张力以及涂胶刀实施于纺织物的压力等。

滚筒法覆胶是将滚筒下半部分浸入胶乳中，上缘部分与织物接触，通过滚筒的不断转动，带动织物等速移动，同时将胶乳涂覆在织物表面。

喷雾法是利用喷嘴代替涂胶刀，利用压缩空气使胶乳通过喷嘴而雾化，喷于纺织物的表面，经过干燥板或者干燥鼓干燥即可。胶乳透入纺织物的程度取决于压力的大小、喷嘴的形状、大小和位置，以及配合胶乳的黏度等因素。用这种方法生产胶布时，织物必须无绒毛和灰尘。

电沉积法是利用胶乳粒子的电负性使胶乳沉积在织物表面的一种技术。当电流通过胶乳时，带电荷的胶乳粒子向阳电极移动，逐渐在其表面形成一层沉积膜。如果将纺织物附着于圆筒状的电极上并慢慢移动，织物在电极表面形成一层多孔性的保护膜，从而使配合胶乳在纺织物上沉积。随着纺织物的移动，覆盖胶乳的纺织物进入干燥室进行干燥。电沉积过程产生的气泡在电极表面很快消失，因此，采用电沉积法覆胶，不会产生气泡。

3）胶布　这里所提到的胶布主要指用于生产雨衣和防水帐篷的胶布，具有质量轻、质地柔软以及生产工艺简单等优点。胶布的生产需采用专用生产设备。表 4.4-88 是用于防雨胶布的胶乳配方，总固体含量 59%～60%，氨含量 0.5%。

为使胶布制品表面具有防水、耐油以及满意的触感，工业上常常采用氯化硫、氯、溴的四氯化碳或三氯乙烯溶液（2%～3%）进行表面处理，也可用石蜡或虫胶等对胶布进行表面处理，其配方参见表 4.4-89。

表 4.4-88 防雨胶布配合胶乳配方

组 分	质量份
天然胶乳	100
硫黄	1.5
氧化锌	0.5
促进剂 TMTD	1.2
防老剂 D	1.5
酪素	0.4
氢氧化钾	0.2
石蜡	0.4
填充剂	5.0

表 4.4-89 防雨胶布表面处理配方

组 分	质量份	
石蜡	100	—
石蜡虫胶	—	100
硬脂酸	8.0	
酪素	15.0	—
三乙醇胺	4.8	—
25%～28%氨水	—	20
温水	215	200

3.7.2 人造革

以纸张和纺织物为底物，经浸渍胶乳或表面涂胶，即可制得人造革。人造革包括人造面革、人造麂皮、人造毛皮以及再生革，广泛应用于各种皮具如皮箱、皮鞋、皮袋等的生产。

人造面革分轻质面革和重质面革，其中以纸张为底材所制造的人造面革为轻质面革；以织物为底材所制造的人造面革为重质面革。表 4.4-90 为用于皮鞋衬里的人造面革浸渍胶乳和涂胶胶乳配方。采用涂胶方式生产人造革，胶料涂上以后，需要进行喷漆、压花纹等表面处理，然后再进行硫化。有时也可将蜡渗入配合胶乳，直接喷刷在成品表面。表 4.4-91 是人造革表面喷蜡配方。

表 4.4-90 人造面革胶乳配方

组 分	织物浸胶	纸张浸胶	织物涂胶	纸张涂胶
天然胶乳	100	100	100	100



续表 4.4-90

组　分	织物浸胶	纸张浸胶	织物涂胶	纸张涂胶
硫黄	2.0	1.0	1.0~1.2	2.0
氧化锌	3.0	2.0	3.0	3.0
促进剂	0.5~1.0	0.5	0.5	0.75
酪素	1.0		1.0~2.0	1.0~1.5
桃胶				6.0
湿润剂	0.5	0.5		30
白垩粉	30			
磺化油	15		10	
高岭土	200~300			
颜料	10	5	25	30
防老剂	1.0	1.0	1.0	1.0

表 4.4-91　人造革表面喷蜡配方

组　分	质量份
巴西棕榈蜡	25.0
松香	2.0
虫胶	2.0
氢氧化钾	0.3
水	100.0
以上材料煮沸成溶液，加入以下各组分即可	
土耳其红油	2.5
浓氨水	4.5
水	150

人造麂皮是以粗斜纹布为底材，经双面涂刮配合胶乳而制成的一种人造革。为了使皮革质地柔软，胶料中常配以大量硫化油膏。表 4.4-92 为人造麂皮的参考配方。

表 4.4-92　人造麂皮配方

组　分	质量份
天然胶乳	100.0
硫黄	2.0
氧化锌	4.0
促进剂	0.3
防老剂	1.0
硫化油膏	50.0

再生革又叫皮革纤维，是将皮革粉碎后加入胶乳中（一般为干胶量的 25%），混合均匀后用明矾使胶乳絮凝在纤维上，然后进行压片、干燥、硫化、表面处理、涂饰以及压花等制成的一种人造革。

人造毛皮是采用不上浆和未着色的纺织物为底材，先用涂胶机涂覆一层胶乳（表 4.4-93 的配方 1 或配方 2），干燥后再涂一层复压胶（配方 3），在胶乳还未胶凝时，用喷射、筛撒或静电植绒等方法，将绒毛黏附在底材上，所制造的一种人造革。

表 4.4-93　人造毛皮配合胶乳配方　　份

组分	配方 1	配方 2	配方 3
天然胶乳	100.0	100.0	100.0
硫黄	3.0	2.0	—
氧化锌	5.0	3.0	3.0
促进剂 M	0.5	0.5	—
促进剂 TMTD	0.5	—	2.0
10%酪素	—	10.0	10.0
碳酸钙或陶土	100.0	—	25.0

3.7.3　胶乳水泥

胶乳水泥是将胶乳加入水泥砂浆中配合成的具有一定弹性的水泥材料。与一般水泥相比，胶乳水泥具有许多优点，如透水性小、强韧而富有弹性、防震、耐反复冲击、不剥离或崩裂、具有一定防化学腐蚀能力，以及与混凝土、钢材、木材、砖等的黏着力优良等。除具有普通水泥的用途外，还可用作防水材料、黏结剂、混凝土防腐层以及填缝材料等，因而广泛应用于建筑工程如地下工程的防水层、水利工程、飞机跑道、港口码头、船坞、工厂地面铺设等。

为了满足不同需要和降低成本，通常在胶乳水泥中加入细砂、花岗岩、水玻璃、橡胶粒、沥青等各种填充剂。沥青能改善胶乳水泥的防水性能，水玻璃等能湿润水泥，硅氟化钠则可用来调节胶乳硬化时间，防止分层。另外，高铝水泥具有碱性，配合后的胶乳水泥比较稳定。采用硅酸盐水泥配合胶乳水泥时，应预先采用酪素溶液对水泥加以保护，以保证配合胶乳具有足够的稳定性。胶乳水泥不能久放，应随配随用。表 4.4-94 为一些不同用途的胶乳水泥配方，表 4.4-95 为胶乳水泥添加料的特性。

表 4.4-94　胶乳水泥配方　　份

组　分	地板配方	防水配方	隔音配方	预制配方
天然胶乳	100.0	100.0	100.0	12.0
稳定剂（15%）	60.0	—	60.0	—
500 号硅酸盐水泥	640.0	—	200.0	100.0
高铝水泥	—	150.0~200.0	—	—
水	100.0	4.0~8.0	100.0	适量
石棉	20.0	—	—	—
软木粉	—	—	100.0	—
乳化沥青	—	100	—	—
（总固体物含量 50%）				
硫黄	—	1.5	—	—
氧化锌	—	1.5	—	—
促进剂 ZDC	—	1.0	—	—
防老剂	—	1.5	—	
水玻璃	—	4.0~8.0	—	0.9
硅氟化钠	—	1.0	—	—
酪素	—	—	—	1.0
砂	—	—	—	100.0

以下介绍胶乳水泥具体应用的部分实例。铁路轨枕调整层是铁路道床的一部分，要求具有良好的弹性、抗震性、维修少，并且能与混凝土轨枕、沥青三合土地基牢固黏结，表

4.4-96 是一个应用配方。

表 4.4-95 胶乳水泥部分添加料的特性

添加料（质量比）		混合状态	凝固时间	变硬时间
皂草苷 阿拉伯树胶 水	1 3 25	稠水浆	4 h	3～6 d
氯酸钙 酪蛋白 硅酸钠 水	4 1 1 40.5	稠浆糊	1 h	<20 h
氢氧化钠 阿拉伯树胶 水玻璃 水	2 1 1.2 25	可倾注的浆	1.5 h	1～2 d
氢氧化钾 皂草苷 水玻璃 水	2 0.25 1.2 25	很稀的浆	1.5 h	<24 h
氯酸钙 酪蛋白 水	2.0 3.0 31	均匀的稠浆，不可倾注	3/4 h	3～5 d

表 4.4-96 铁路轨枕调整层胶乳水泥配方 份

组 分	质量份
天然胶乳	12
平平加“O”	0.4
500 号硅酸盐水泥	100.0
防老剂	1.5
硅酸钠	1.0
酪素	0.6
砂	250
水	适量

海水淡化工程用胶乳水泥，主要用于粘接密封玻璃与玻璃、玻璃与角钢、玻璃与水泥制品以及陶瓷片沟缝等，表 4.4-97 是几个应用配方。

表 4.4-97 海水淡化工程胶乳水泥配方 份

组 分	密封	填充沟缝	面层覆盖
天然胶乳	12	12	12.0
硫黄	0.5	0.5	—
促进剂 ZDC	—	—	0.25
防老剂 MB	0.3	—	—
防老剂 DNP	0.5	0.5	—
防老剂 H	—	0.5	0.5
防老剂 4010NA	—	—	0.3
酪素	1.0	1.0	1.0
黄砂	100	100	100
500 号硅酸盐水泥	100	100	100
水	适量	适量	适量

建筑物外饰面用胶乳水泥，主要指用于框架建筑物的吸水率大的轻质外墙材料如石棉水泥等的防水饰面胶乳水泥。建筑物外饰面用胶乳水泥可以采用天然橡胶配制，也可使用丁苯胶乳，应用配方参见表 4.4-98。

表 4.4-98 建筑物外饰面胶乳水泥配方 份

组 分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
天然胶乳	18	—	—	—
丁苯胶乳－50	—	5.0	5.0	5.0
平平加“O”	1.5	—	—	—
酪素	0.3	—	—	—
硅酸钠	0.9		—	—
防老剂 MB	1.0	0.5	0.5	0.5
氧化铁	10	—	—	
氧化酪素	—	2.0	—	—
群青	—	—	2.0	—
汉沙黄	—	—	—	1.0
400 号硅酸盐水泥	640.0	—	—	—
400 号白水泥	—	100	100	100
黄砂	2 000	—	—	—
软木粉	—	—	100	—
石英砂	—	100	100	100
水	40	40	40.0	40

3.7.4 毛鬃垫

毛鬃垫是采用胶乳粘合剂将动物纤维（如猪毛、马毛等）、植物纤维（如椰鬃、麻鬃等）、合成纤维等粘合而成的一种衬垫材料，主要用于生产坐垫、床垫、空气过滤器、隔音垫、防震材料等。毛鬃垫既可以采用天然胶乳，也可以采用合成胶乳如丁苯胶乳、氯丁胶乳、丁腈胶乳等进行生产。可以通过喷枪把胶黏剂从预先形成的纤维垫的两面喷射上去，也可以用胶黏剂对纤维进行预处理，每铺一层纤维、喷一次胶黏剂。随后再进行成形、干燥硫化。表 4.4-99 为采用天然胶乳的配方，表 4.4-100 为采用合成胶乳的配方。

表 4.4-99 毛鬃垫用天然胶乳胶黏剂配方 份

组 分	通用配方	动物纤维配方	椰鬃纤维配方
天然胶乳	100.0	100.0	100.0
酪素	1.0	—	—
平平加“O”	—	1.0	1.0
氢氧化钾	—	0.4	0.4
硫黄	4.0	4.0	2.5
氧化锌	5.0	5.0	2.5
促进剂	4.0	3.5	3.5
防老剂	1.5	1.5	1.5
陶土	15	—	—

3.7.5 胶乳涂料

胶乳涂料比普通油漆更为优越，具有良好的均化性能，易修整、迅速干燥、抗水洗性强、表面美观、可与各种颜料配伍等特点，特别适合于在潮湿作业环境下应用。胶乳涂料



表 4.4-100 毛毡垫用合成胶乳胶黏剂配方 份

组 分	丁苯胶乳	氯丁胶乳	羧基丁腈胶乳
丁苯胶乳	100.0	—	—
氯丁胶乳	—	100	—
羧基丁腈胶乳	—	—	100
二甲基油酸钠	1.5	—	—
二甲基酪素氨溶液	1.5	—	—
烷基磺酸钠	—	0.5	2.0
硫黄	3.0	0.75	1.0
氧化锌	1.0	15	5
促进剂	3.5	4.0	1.0
五亚甲基二硫代氨基甲酸锌	—	—	0.7
防老剂	5.0	1.5	1.5
陶土	—	10	—

也常用作石料、混凝土、灰渣板、木板、金属表面涂料，以及内墙涂料。除天然胶乳外，聚氯乙烯胶乳、丁苯胶乳、聚醋酸乙烯胶乳均可配制胶乳涂料。表 4.4-101 为采用天然胶乳配制的涂料配方。

3.7.6 胶乳沥青

沥青是由不同有机分子组成的复杂混合物，主要含有从石油类到高聚物的各种成分。沥青对温度极为敏感，仅在 -10 ~ 50℃的范围内，其黏度改变就高达 4 个数量级。多数沥青在常温下黏弹性很弱，玻璃化温度范围为 -25 ~ 0℃。胶乳沥青是主要采用天然胶乳对沥青进行改性所得到一种建筑材料。通过改性，沥青的弹性、低温屈挠性、耐水、耐油、耐酸碱、耐冲击、防滑等性能、对各种材料的黏合性等都得到改善，并且脆性温度有所降低。胶乳沥青广泛应用于密封防护、高速公路和机场铺设、屋顶防水、地下工程、隧道嵌缝、管道衬里、裂缝处理等方面。

表 4.4-101 天然胶乳涂料配方 份

组 分	配方 1	配方 2
天然胶乳	100.0	100
酪素	8.0	5.0
颜料	70.0	40.0
亚麻油	5.0	3.0

胶乳对沥青的改性机理还不清楚，按照溶解溶胀平衡假设，橡胶必须能被沥青溶胀或部分溶解，才有可能对沥青产生改性作用。天然橡胶最容易被沥青溶解，改性效果最好，但氯丁胶乳沥青的稳定性和耐老化性能相对最好，天然胶乳沥青次之。

胶乳沥青的制备方法是先将沥青加热到 300 ~ 325℃，加入一定量的消泡剂，在搅拌下慢慢加入耐热配合胶乳，使沥青的含胶量达到 3% 以上，再加入适量的粘合剂，并搅拌 20 min，分散均匀即可。道路建筑用胶乳沥青中可加入沙石等填料，如胶乳沥青 7%，可加入 60% 的细沙和 33% 的粗石料。用作海底电缆密封材料的胶乳沥青，要求具有足够的黏结性和耐水压性能，其配方参见表 4.4-102。

表 4.4-102 海底电缆密封用胶乳沥青配方

组 分	用量/份	组 分	用量/份
10# 石油沥青	100	促进剂 M	1.5
天然胶乳	8.0 ~ 10.0	氧化镁	3.0
18# 冷冻机油	35.0 ~ 45.0	2402 树脂	适量

编写：谢邦互（四川大学）
钟杰平（广东海洋大学）
余和平（华南热带农产品加工设计研究所）

第5章 其他橡胶

1 液体橡胶

1.1 特点

液体橡胶是一类分子量较低的线形聚合物，分子量约为1 000～10 000，在常温下呈液态。随分子量大小增加，其黏度相应增大，外观可表现为从稀油状到黏稠状的可流动液体。液体橡胶的分子链上或分子链末端一般带有各类活性官能基，借以进行固化（交联）使之转变为体形结构的固体橡胶。

最早出现的液体橡胶是解聚天然橡胶，这种液体橡胶至今仍用作胶黏剂使用。其后出现的液体聚硫橡胶，由于硫醇端基的高度活性，能够用新型硫化剂硫化，发展为航空密封剂、高级墙壁建筑用结构胶黏剂，且逐渐在其他工业上获得广泛应用。后来，陆续出现了液体聚氨酯弹性体、液体硅橡胶等。自把液态弹性体作为火箭的固体燃料推进剂加以应用后，推动了液体橡胶向全新的系列发展。最初应用液体聚硫橡胶，尔后发展了火箭使用的其他几种液体橡胶。二烯类橡胶也随之得到开发。

从结构特征来看，初期的液体橡胶主要用作胶黏剂、密封剂等，都属于分子链没有活性端基的低聚合度二烯类橡胶或杂链橡胶。由于液体橡胶还需经化学反应形成具有空间网状结构的与固体硫化橡胶物性相同的制品，因此，液体橡胶可被看作是需经过适当的链增长或者交联，或者兼有两种作用处理成为三维网状结构弹性体的预聚物。无活性端基的液体橡胶和固体橡胶相同，只能在分子链以内产生交联，而使分子链末端产生很多自由链端，因而硫化胶的定伸强度、疲劳性能等物性较差，使用上受到了限制。其后，为了克服上述缺点，用活性聚合法制备了分子链上具有活性官能团的液体聚合物，其活性官能团或交联点可位于分子链末端和分子链内部。分子末端有官能团的液体橡胶称作遥爪型液体橡胶，表明它是两个活性官能团遥踞于分子链两端的聚合物。在液体橡胶的分子链末端引入带活性官能团后，通过主链增长或交联，可获得与固体橡胶结构相近，物性和用途可相匹敌的高弹性橡胶产物。由于遥爪型液体橡胶经固化成形后比一般液体橡胶成形后的物性好，因此，世界各国对遥爪型液体橡胶的研究比较重视，工业增长速度很快。

从加工性能方面看，可把液体橡胶看作为在室温下具有流动性的，能采用泵输送注入模型等加工方法成形并交联来制造弹性制品的一种橡胶原料。液体橡胶在加工方面具有明显的优势。橡胶加工工业通常所用的原料生胶，无论是天然橡胶还是合成橡胶，绝大部分都是固体状态。这样在加工成形特别是硫化时要消耗很大的能量，而且加工时间长，劳动强度大，需要大型设备。同时产品质量由于固态混合的非均匀性，受到很大影响。液体橡胶的加工与硫化（交联）比固体橡胶简单、方便，不仅革除了笨重的机械设备，还节省了动力消耗，因此很受重视。

总体来看，液体橡胶具有分子量低，本体黏度范围宽，聚合物链的结构多样，硫化和固化方法往往随官能团的不同而异等特性，而官能团对聚合物性能的影响特别显著。由于液体橡胶聚合物链的基本性质与相应的高分子橡胶相似，所以可用工业炭黑及其他无机填料补强，可以充油，可以用类似的硫化体系硫化，也可与通用高分子橡胶混合或共硫化。液体橡胶的各种官能团可分别与环氧树脂、胺类、异氰酸酯等相互作用，形成各种结构的从弹性体到塑性体的材料。利用这些特性，液体橡胶被广泛地用作胶黏剂、涂料（涂层）、密封材料、防护材料、改性剂以及各种工业制品。但是，液体橡胶最重要的应用价值在于直接浇注成硫化胶。采用这种工艺制备轮胎及橡胶制品，可望大大简化原有的工艺设备，降低能耗，减轻劳动强度，提高劳动生产率。与固态橡胶相比，液体橡胶的显著特点为：

1）加工简便、易于实现连续化、自动化生产，不需大型设备；

2）具流动性，适于浇铸，可提高生产率；

3）降低动力消耗（约比固体橡胶节省50%）；

4）适于制造形状和尺寸复杂的橡胶制品；

5）可以在现场硫化，某些情况下可在室温条件下硫化，且硫化速度范围宽；

6）能在户外进行喷涂并有良好的涂覆性。

液体橡胶的缺点是：

1）原料价格高；

2）强度低，某些动态物性，如屈挠性等较差；

3）需要建立独立的设备体系，以适应新的加工工艺。

其中，强度低是主要缺点。

1.2 分类

液体橡胶的品种繁多，可以说，凡是高分子橡胶品种几乎都有相应的液体橡胶，故有多种分类方式。

（1）按主链结构

与固体橡胶一样，根据主链结构的不同，液体橡胶可分成不同的系列。

1）二烯类橡胶系　指主链中含有二烯烃（包括丁二烯、异戊二烯、1，3-戊二烯、环戊二烯、氯丁二烯）结构单元的液体橡胶。常见类型有以下几种。

① 聚双烯烃型　主要包括聚丁二烯和聚异戊二烯两个系列的液体橡胶。

② 丁苯橡胶型　为丁二烯与苯乙烯的共聚液体橡胶，可有不同的结合苯乙烯量及分子量。

③ 丁腈橡胶型　为丁二烯与丙烯腈的共聚液体橡胶，可有不同的结合丙烯腈量及分子量。

④ 氯丁橡胶型　为聚氯丁二烯的液体橡胶，可有不同的分子量。

2）聚硫橡胶系　指由含有二硫链段的双（亚乙氧基）甲基重复单元构成主链的液体橡胶。

3）硅橡胶系　指由硅-氧键构成主链的聚硅氧烷液体橡胶。

4）聚氨酯橡胶系　指聚氨酯的液体橡胶。

（2）按合成方法

液体橡胶可用不同的方法制备。按反应机理区分，有自由基聚合、离子聚合、配位聚合及高聚物降解等；

1）离子聚合　单体先在引发剂的作用下生成低分子聚合物或“活性”聚合物，然后再进行链终止或使其链端的活性中心转化为适当的官能团。

2）自由基聚合　采用含官能团或不含官能团的引发剂，在分子量调节剂的存在下，借链转移反应生成。

3）高分子降解　在一定条件下，使含双键的高分子聚合物通过臭氧降解等制取。

4）链端官能团化学转化　是通过链端基的进一步反应而得。例如端羧基聚丁二烯或端羧基聚异戊二烯与己二胺反



应，即可制得链端含酰胺基的聚合物。

另外，按制备液体橡胶的反应介质系统区分，有乳液聚合和溶液聚合两大体系。

(3) 按官能团状况

根据液体橡胶分子结构中有无活性官能团及活性官能团的位置分成以下三类。

1) 无官能团液体橡胶　分子结构中不含活性官能团，其制备与相应的高分子橡胶的制备方法相似。

2) 非遥爪型液体橡胶　活性官能团在分子主链内呈无规则分布。

3) 遥爪型液体橡胶　活性官能团仅位于分子链主链的两端。

此外，也有既带中间官能团又带有端基官能团的液体聚合物。目前应用和研究的主要是遥爪型液体橡胶，其固化后的力学性能好于非遥爪聚合物。这类液体橡胶可方便地利用其链端具有反应活性的官能团制成硫化胶，其硫化网络非常规整，没有自由末端，性能优异。

(4) 其他分类方法

根据硫化体系可将液体橡胶分成：硫化（交联）型、链增长型和链增长硫化型；根据用途可将液体橡胶分成通用的非耐油型、耐油型和宽温度范围型。

1.3　结构

液体橡胶的特点首先是在室温下具有流动性，因此其分子链应具有适当的长度，一般 $M_n = 2000 \sim 6\,000$；液体橡胶的微观结构对其黏度有显著的影响，特别是二烯单元在链中的连接方式，液体橡胶黏度的增递顺序是：

顺式 1，4-结构 < 反式 1，4-结构 < 1，2-结构

若分子链含较多的 1，2-结构会使液体橡胶的黏度明显提高，故一般液体橡胶的分子链中应是 1，4-结构含量多。液体橡胶的微观结构取决于所用聚合方法和聚合条件（溶剂、聚合温度等），用自由基聚合时，一般 1，4-结构约占 75% ~ 80%，1，2-结构约占 25% ~ 20%；用离子聚合时，主要取决于所用的催化剂，选用有规立构催化剂的阴离子聚合，可能获得 1，4-结构比例较高的聚合物，而用活性阴离子聚合时，通常 1，2-结构的比例很高（近 90%）。

液体橡胶需经化学反应形成空间网状结构，达到与固体硫化橡胶相同的物性，因此作为预聚物的液体橡胶分子链应具有适当的官能团，以便于进行链增长或交联，同时交联点间的分子链应具有较大的柔曲性，分子结构中的支链要少。可见，遥爪型液体橡胶更易满足这些要求。橡胶的反应能力与分子中所带端基的反应性相关，可划分如下：

低反应性端基团：—OH，—C═O，—Cl，—NR_2 等。

中反应性端基团：—CH_2Cl，—CHO，—COOH，—HC——CH_2（两碳间以 O 桥连）等。

高反应性端基团：—OOH，—SH，—NCO，—COCl，—NH_2 等。

还应注意，不同的端基团对液体橡胶的黏度也有影响，端基的极性和缔合性增大会使液体橡胶发生显著的增黏作用。端基团对液体橡胶黏度的影响顺序为：

无端基团 < —OH < —COOH < —Br

选择使用遥爪液体橡胶时，还应考虑端基的反应能力不影响贮存、加工，固化反应不产生气体或有害副反应，固化剂便宜易得。

1.4　品种

液体橡胶的种类较多，虽目前工业生产的数量较少，但对应所有的通用型固体橡胶品种几乎都可以有相应的液体橡胶。

1) 液体聚丁二烯橡胶　液体聚丁二烯橡胶为无官能团的液体橡胶，其合成制备方法与聚丁二烯橡胶相似，可以采用阴离子聚合和自由基聚合法。前者可用烷基锂作引发剂，甲醇、乙醇等作链终止剂；后者的聚合过程与一般自由基聚合相似。

液体聚丁二烯橡胶分子链中可以形成顺-1，4、反-1，4 及 1，2 加成的链节形式，其百分含量不仅与聚合方式有关，与配方及工艺条件等也有很大的关系，尤其在阴离子聚合中，引发剂、溶剂的种类和浓度的差异可使各种链节的百分含量发生大幅度的改变。液体聚丁二烯橡胶的分子链结构、分子量、分子量分布对其本体黏度有显著的影响，从而影响其应用性能。一般来说，当其数均分子量一定时，随 1，2-链节含量的增加和分子量分布的加宽，其本体黏度相应增高。液体聚丁二烯橡胶含有不饱和键，故易于固化。不饱和度的大小决定其化学改性的难易及固化方式。用作薄膜时，既可在提高温度的情况下以自动氧化的方法固化，也可以在室温下用加入金属干燥剂的方法固化，而用作较厚制品时，则可用自由基引发剂在提高温度的情况下固化。

液体聚丁二烯主要用作涂料、热固性树脂、其他橡胶或树脂的添加剂。适当控制其交联度，也可制成弹性体。其中液体高顺式-1，4-聚丁二烯多用作水溶性或非水溶性涂料，并有合成干油之称。液体高 1，2-聚丁二烯则多用作其他橡胶或树脂的改性剂。

2) 液体丁苯橡胶　液体丁苯橡胶属于无官能团的液体共聚橡胶，可采用自由基聚合法或阴离子聚合法制取。采用自由基聚合法制备时，可用芳烃过氧化氢或过硫酸钾作引发剂，用十二硫醇等作分子量调节剂。自由基聚合的产物中苯乙烯与丁二烯在聚合物链中呈无规分布，丁二烯单元的 1，2-链节含量约为 20%，其余部分以反式-1，4 结构的丁二烯单元为主。采用阴离子聚合法所得产物中苯乙烯在聚合物上的分布情况可以是无规的也可能形成嵌段聚合物，而丁二烯单元的 1，2-链节含量可通过加入四氢呋喃或胺类化合物等进行调节。

液体丁苯橡胶与某些通用橡胶的相容性好，可掺混使用，而且可添加填充剂和油品。这些混合组分分散均匀，浇注流动性好，可注射成形制取硬橡胶制品，也常用作丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶的增塑剂，或作为胶黏剂、密封材料等。

3) 液体丁腈橡胶　液体丁腈橡胶是由丁二烯和丙烯腈制备的无官能团共聚液体橡胶。液体丁腈橡胶一般采用自由基乳液聚合，以过氧化二异丙苯和硫酸亚铁为氧化还原引发剂，松香为乳化剂，叔十二碳硫醇为调节剂进行。产物分子链中的丁二烯与丙烯腈链节呈无规分布，丁二烯以反式-1，4 构型为主。

液体丁腈橡胶具有很好的耐油性，又具有流动性，可用于配制胶黏剂、导电胶和导热胶。液体丁腈橡胶与酚醛树脂、环氧树脂等配制的胶黏剂具有粘接力强、回弹性和耐油性好的特点。液体丁腈橡胶配制的导电胶在室温及高温下都具有良好的粘接性和导电性，适于制作无线电和电信工业中的电器制件。用液体丁腈橡胶配合作为金属片胶接用的导热胶，经人工老化 800 h，性能合格。液体丁腈橡胶与其他橡胶的相容性好，在橡胶中不易被溶剂抽出，故可作不抽出性专用增塑剂。将液体丁腈橡胶与防老剂丁接枝共聚可制成高分子防老剂，用于橡胶后除不易被溶剂抽出外，还能同时改善橡胶的耐油性和耐老化性。

4) 无规羧基液体聚丁二烯橡胶　无规羧基液体聚丁二烯橡胶是羧基官能团在分子链中呈无规分布的液体橡胶。无规羧基液体聚丁二烯橡胶采用丁二烯和少量丙烯酸（如



15%)，通过自由基乳液共聚合制备，借助硫醇的链转移作用进行分子量调节。无规羧基液体聚丁二烯橡胶中的丁二烯结构单元，1，2-链节含量约为9%，反式-1，4链节含量约为72%，顺式-1，4含量仅约8%。

无规羧基聚丁二烯橡胶可用环氧树脂、酸酐和金属氧化物（氧化锌或氧化镁）进行交联固化，可用作固体火箭推进剂的粘接剂，也可制作其他胶黏剂或浇注制品。

5）端羟基液体聚丁二烯橡胶　端羟基液体聚丁二烯橡胶是链端含有羟基官能团的液体聚丁二烯。可用自由基聚合法制备，也可用阴离子聚合法制备。自由基聚合时可采用含有两个羟基官能团的过氧化物和偶氮化合物作引发剂，通过带有羟基的自由基进行链引发、链增长，其后进行双基偶合的链终止，从而制得链端带有羟基官能团的液体橡胶。阴离子聚合时可采用双官能团的有机金属锂引发剂，通过两端进行链增长，然后用环氧化物等进行链终止，并用氯化氢酸化处理将端基转化为羟基。为了制备具有不同反应性能的端羟基液体聚丁二烯橡胶，可选用环氧乙烷、环氧丙烷或丁酮作为链终止剂，从而相应得到链端含伯羟基、仲羟基和叔羟基的产物。自由基聚合反应制备的端羟基液体聚丁二烯橡胶的链结构比较稳定，1，2-链节丁二烯单元含量约为20%左右，反式-1，4链节含量约为50%左右，其余为顺式-1，4链节。而阴离子聚合反应制备的端羟基液体聚丁二烯橡胶，其链结构随引发剂的种类、溶剂极性的大小和聚合温度的影响很大，各种链节的含量可以发生大幅度的改变。端羟基液体聚丁二烯橡胶可用过氧化物、硫化物或异氰酸酯类化合物等交联固化，最常见的是甲苯二异氰酸酯。端羟基液体聚丁二烯橡胶的羟基与异氰酸基反应或与环氧基反应时可形成嵌段聚合物；其双键与丙烯酸酯用过氧化物引发时可生成接枝聚合物。

端羟基液体聚丁二烯橡胶可用于浇注轮胎及多种橡胶制品、涂料、胶黏剂、封装材料等。也可用作橡胶和塑料改性剂，提高橡胶与塑料的塑性、柔性、耐冲击性及固化性能。如作聚氯乙烯优良的增塑剂；降低聚氨酯的脆化温度和压缩永久变形，并提高其硬度和耐水解性能。

6）端羧基液体聚丁二烯橡胶　端羧基液体聚丁二烯橡胶是链端含有羧基官能团的液体聚丁二烯。与端羟基聚丁二烯橡胶的制备相似，端羧基液体聚丁二烯橡胶可用自由基聚合法和阴离子聚合法制备。自由基聚合法时，是采用含有羧基官能团的过氧化物和偶氮化合物作引发剂，通过带有羧基的自由基进行引发、增长，双基偶合终止，从而制得两端带有羧基官能团的液体聚丁二烯橡胶。阴离子聚合时仍采用双官能团的有机金属锂引发剂，通过两端进行链增长，然后需用二氧化碳进行链终止反应，再用氯化氢酸化处理将两端的羧基锂转化为羧基。端羧基液体聚丁二烯橡胶可用多氮丙啶基化合物和多环氧基化合物进行交联。

端羧基液体聚丁二烯橡胶及其硫化胶具有优良的耐寒性和弹性，良好的粘接性、介电性和耐水性，主要用作密封材料、涂料和胶黏剂。如用于乙烯基塑料板与胶合板的胶黏剂，门窗用或夹层帆布用的胶黏剂，以及火箭固体推进剂的粘接剂。端羧基液体聚丁二烯橡胶与通用橡胶和填料有很好的相容性，还可用作环氧树脂和其他高分子材料的改性剂以及浇注制品。

7）端卤基液体聚丁二烯橡胶　端卤基液体聚丁二烯橡胶的两端含有卤素（溴、氯或碘）官能团。用自由基溶液聚合法制取端卤基液体聚丁二烯橡胶的方式与端羧基液体聚丁二烯橡胶相似，选用含卤素官能团的过氧化物作引发剂。端卤基液体聚丁二烯橡胶还可采用溶液调聚聚合制备，这种方法是以链转移常数大的含卤素化合物为溶剂或调聚剂，通过链转移反应进行链终止。端卤基聚丁二烯可用多官能度的胺扩链和交联固化，以叔胺最理想。

端卤基液体聚丁二烯橡胶与其他橡胶的相容性很好，能在室温或提高温度下硫化。可制得对木材、金属、混凝土和玻璃等具有优良粘接性能的胶黏剂、密封材料和防水材料。用炭黑或二氧化硅补强后，可制取抗拉强度较高、弹性较好的工业制品、浇注和模压制品，以及管件和槽罐的衬里材料等。

8）端羧基液体丁腈橡胶　端羧基液体丁腈橡胶是两端含有羧基的丁二烯和丙烯腈共聚液体橡胶。端羧基液体丁腈橡胶可用自由基聚合法制备，采用含有羧基官能团的过氧化物和偶氮化合物为引发剂，如过氧化丁二酸或过氧化戊二酸。另外，也有用离子聚合法制备端羧基液体丁腈橡胶。端羧基液体丁腈橡胶可以用多异氰酸酯、环氧树脂-胺等为固化剂。

端羧基液体丁腈橡胶可用作火箭推进剂的粘接剂，还广泛用于粘接、密封、灌封、喷涂材料，以及用作环氧树脂的增韧剂。

9）端巯基液体丁腈橡胶　端巯基液体丁腈橡胶是链端含巯基官能团的丁二烯和丙烯腈共聚液体橡胶。端巯基液体丁腈橡胶可采用自由基乳液聚合法制备，以二硫化二异丙基黄原酸酯为链转移剂，得到端黄原酸酯基的丁腈共聚物后，再通过高温裂解使黄原酸酯端基转化为巯基。端巯基液体丁腈橡胶可用多种硫化体系交联固化，如环氧树脂-胺、多异氰酸酯等。

端巯基丁腈橡胶在100℃下的耐热氧老化性能良好。与端羧基液体丁腈橡胶相比，它具有更好的耐油性，但不耐甲乙酮一类溶剂的侵蚀。端巯基液体丁腈橡胶可用作汽车阀盖，电机填缝料，木制品的胶黏剂，煤气表零件的隔膜，压电陶瓷蜂鸣器元件胶黏剂，耐高压耐高低温绝缘灌封材料以及浇注耐油橡胶制品等，还可用于制取具有优良耐水性的改性环氧树脂。

10）胺基液体橡胶　胺基液体橡胶是指聚合物链上含有胺基（$—NH_2$）或脲烷基（—NHR）官能团的一类液体橡胶，其官能团可位于聚合物的链端，也可位于聚合物的侧链。根据聚合物主链结构的不同，有胺基液体聚丁二烯橡胶、胺基液体聚异戊二烯橡胶以及胺基液体丁腈橡胶等。

胺基液体橡胶可用于浇注材料、密封材料、胶黏剂等。胺基液体橡胶也可用作其他聚合物的改性剂及高分子共混材料的增溶剂。此外，胺基液体丁腈橡胶还可作为耐油聚氨酯弹性体的中间体。

11）环氧基液体橡胶　环氧基液体橡胶是指聚合物链上含有环氧基官能团的一类液体橡胶，包括环氧基无规分布于聚合物链上的液体橡胶和环氧基仅位于聚合物链两端的液体橡胶。环氧基液体橡胶的聚合物主链也可由不同种类的结构单元形成，如聚丁二烯、聚异戊二烯等。

环氧基液体橡胶可用于粘接剂、涂料和其他聚合物的改性剂，可制作浇注材料、层压材料、密封材料及玻璃钢等。

12）液体聚硫橡胶　液体聚硫橡胶为低分子量的聚硫橡胶。液体聚硫橡胶多以2，2'-二氯乙基缩甲醛和多硫化钠为基本原料经乳液缩聚反应而制得高分子量聚硫胶乳，然后在亚硫酸钠和硫氢化钠存在下经部分裂解得到。通过控制亚硫酸钠及硫氢化钠的比例和用量以调节液体聚合物的分子量。液体聚硫橡胶的主链中含单硫或多硫键，分子中无不饱和键，末端带有巯基—SH。液体聚硫橡胶的分子量一般为1 000～5 000，其结构式为：

$$HS—[—(CH_2)_2—O—CH_2—O—(CH_2)_2—S—S—]_n—(CH_2)_2—O—CH_2—O—(CH_2)_2—SH$$

其中 $n=6\sim23$。

液体聚硫橡胶分子链上的活性基团巯基，能与多种氧化物、过氧化物、氧化物、二异氰酸酯等反应，硫化生成弹性



的固态橡胶，常用的固化剂是二氧化铅等金属氧化物。液体聚硫橡胶与二氧化铅的固化反应过程如下：

$$HSRSH + PbO_2 \longrightarrow (RSS)_x + PbO + H_2O$$

$$HSRSH + PbO \longrightarrow —RSPbSR— + H_2O$$

$$—RSPbSR— + PbO_2 \longrightarrow \leftarrow RSS \rightarrow + PbO + H_2O$$

由于二氧化铅与液体聚硫橡胶之间的反应是固液反应，故活性氧是从二氧化铅粒子表面向液体橡胶扩散使其固化的。该固化反应通常能在室温或较低的温度下进行，且在固化反应过程中生成的反应热还将加速固化反应。

液态聚硫橡胶为琥珀色或暗棕色的黏稠透明液体，具有特殊气味，大量接触时会引起嗅觉混乱，所以使用时应通风良好，但该品无毒，可保证使用安全。由于聚硫橡胶的分子链是饱和的，含有硫原子，因此具有良好的耐油、耐溶剂、耐老化、耐冲击等性能，以及低透气率和优良的低温屈挠性。

硫化的液体聚硫橡胶对各种材质黏合力好，富有弹性和较高的耐压性，用于粘接密封和灌封，可在-60～130℃温度下使用，能广泛用于不同热膨胀系数、不同温度情况下产生位移变形的连接部位，以及要求无紧固应力或紧固应力较小的连接部位。液体聚硫橡胶还可与低分子丁基橡胶、丁基胶乳、聚丁烯等并用，广泛用于制备密封胶。

13）液体聚氨酯橡胶　液体聚氨酯橡胶通常是由低聚物多元醇和多异氰酸酯制备成预聚体，然后加入扩链剂进行扩链反应生成的液体聚合物。由液体聚氨酯橡胶和硫化剂充分混合形成的双组分原料液可通过注射成形方式注入模型，经过固化后制得轮胎成品。通常使用的低聚物多元醇为聚醚（或聚酯）二元醇，多异氰酸酯为二异氰酸酯。用液体聚氨酯橡胶注射成形轮胎具有可实现连续化和自动化，生产和使用过程中不产生废料，无污染等优点。

14）液体硅橡胶　液体硅橡胶是分子量较低的以硅氧烷（$—R_2SiO—$）为链节的聚合物。羟基封端的液体硅橡胶采用多官能团的有机硅化合物（如四乙氧基硅烷）作交联剂，并用有机金属化合物（如二月桂酸二丁基锡）作催化剂，配合其他添加剂可在室温下缓慢缩聚成三维网络结构的硅橡胶，提高温度有利于加速硫化。硅橡胶具有优良的耐热性、耐候性、电性能及其他独特的性能。

液体硅橡胶广泛用于灌封、粘接和光纤涂覆等。

1.5　配合

液体橡胶的配合技术与固体橡胶不完全相同，在填充剂、纤维补强剂、软化剂等的使用方面都有所表现。

对于液体橡胶，填充剂仍起补强和降低成本的作用，同时还可起到控制流动和着色作用。用炭黑作填充剂时，炭黑的品种对固化物的物性有较大的影响。对于带羟基的液体橡胶，低结构炭黑有利于获得高定伸强度、硬度和稳定的伸长率，其用量约为30～60份。白炭黑、碳酸钙、氧化锌、陶土、氧化铝、云母粉等也可用作液体橡胶的填充剂。应注意加入填充剂通常会提高胶料的黏度。

液体橡胶以纤维作补强剂具有显著的特点，橡胶与纤维的黏着性可以显著增强，同时维持较低的橡胶黏度。纤维补强液体橡胶还可提高制品的弹性、强度、耐疲劳性、化学稳定性等性能。在遥爪型液体橡胶中加入30份长度为5 mm的尼龙短纤维，其制品具有优越的抗张强度，若预先用RFL处理短纤维，则其抗张强度可达24 MPa，且短纤维的加入不会给胶料的注压成形带来困难。

液体橡胶也可以充油，比如在加有50份炭黑的胶料中，添加10份操作油可降低黏度，其胶料伸长率可增加到400%，仅抗张力略有降低　液体橡胶也可以添加沥青、煤焦油等作软化剂。

液体橡胶配合时，必须注意各种配合剂的含水量及酸度不应干扰交联体系的交联作用。

1.6　交联

液体橡胶与固体橡胶之间最重要的差别在于硫化（交联）体系和交联特点。

末端有—OH、—COOH基团的二烯类遥爪型液体橡胶，其固化剂可分别用聚异氰酸酯、胺类化合物和环氧化物。

液体橡胶的交联特点表现在大多液体橡胶依赖于端基与交联剂发生化学反应，交联剂的用量需根据液体橡胶分子的平均活性端基数计算确定；由于液体橡胶分子量较小，必须添加较高浓度的交联剂才能促使橡胶分子链的增长和交联；同时某些液体橡胶的硫化不需要加热，在室温下就能产生交联作用。

1.7　加工

与固体橡胶完全不同，液体橡胶的加工可以自动连续进行，不需要大型设备，因而节省动力消耗，减低了劳动强度。液体橡胶的成形方法有很多种，可供选用的是注压成形、注射成形、传递成形、压缩成形、回转成形、离心浇注、喷雾涂布等。

当选择加工方法时，需考虑到液体橡胶的黏度及其对温度的影响，以及固化剂的种类和用量，是否加有填充剂，是否产生泡沫，成形条件及制品形状如何等因素。

液体橡胶虽本质上内聚力低，但却有与其他物质黏附力强的特性，因而给混合分散带来了困难。液体橡胶在一次混合时，首先遇到的问题是混合体系的黏度增高以及易变成坚硬的膏状物的现象（亦称“触变性”），且分散越好，硬化越快。因此，干胶混炼工艺中用的密炼机不能满足要求，需要具有剪切应力更大的混合设备。对添加填充剂的液体橡胶的混合，通常采用三辊油漆研磨机。但因胶料以很大的表面暴露在大气中，所以体系物料必须保持干燥。故有必要发展在惰性气体中使橡胶与填料连续混合的设备。

1.8　应用

液体橡胶在国民经济各个领域均得到了广泛应用，被用作胶黏剂、涂料（涂层）、密封材料、防护材料、改性剂以及各种工业制品。其最重要的应用价值表现在直接浇注成硫化胶，制备轮胎等橡胶制品，可以大大简化工艺设备，降低能耗，减轻劳动强度，提高劳动生产率。表4.5-1、表4.5-2为带端基官能团的二烯类液体橡胶的商品名和性能等，中国生产液体聚硫橡胶的牌号和性能见表4.5-3。

表4.5-1　端羟基液体二烯烃橡胶

生产厂	商品名	平均分子量	黏度(30℃)/Pa·s
ARCO	poly bd R-15M	3 000～3 500	22±5
ARCO	poly bd R-45M	2 500～2 800	
ARCO	poly bd CS-15	2 800～3 300	22.5±5
ARCO	poly bd CN-15	3 300～3 800	50±10
General Tire	Telagen HT		
Phillips	Butarez HT		
Goodrich	Hycar HTB		
日本曹达公司	Nisso PB-G	1 000～3 000	



表 4.5-2 端羧基液体二烯烃橡胶

生产厂	商品名	平均分子量	黏度(25℃)/Pa·s
Goodrich	Hycar	4 000	39.5
General Tire	Telagen	5 800	22.5
Thiokal	HC-434	3 800	23.5
Phillips	Butarez CTL	6 400	29.0
日本曹达公司	Nisso PB-C	1 300~2 000	

表 4.5-3 国产液体聚硫橡胶的牌号及性能

性能	JLY-124	JLY-125	JLY-121	Y-14	JLY-115	JLY-155	JLY-324	JLY-215
分子量 $\overline{M}_n$	4 000±500	2 500±500	1 000±200	500~800	5 000±500	5 000±500	4 000±500	5 000±500
总含硫量/%	37~40	37~40	37~40	37~40	37~40	37~40	28~30	37~40
pH 值	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8
三官能团物/%	2	2	2	2	1	0.5	2	1
外观	棕色或褐色半透明均匀黏稠状							
相应的美国牌号	LP-2	LP-5	LP-3	LP-8	LP-12	LP-32		

端羟基液体聚丁二烯橡胶或端羧基液体聚丁二烯橡胶及其他丁二烯液体共聚物可用于固体火箭推进剂的黏合剂。

端羟基液体聚丁二烯橡胶或端羧基液体聚丁二烯橡胶可制成多种类型的胶黏剂等产物。将其与异氰酸酯基反应，可得到具有韧性的塑性黏合剂或聚氨酯弹性体，在固化配方中加入三羟甲基丙烷，*N*，*N'*-二羟丙基苯胺等交联剂还可提高强度；将其与环氧树脂反应，可得到韧性黏合剂或弹性体，端羧基液体聚丁二烯等液体二烯烃橡胶增韧改性的环氧树脂，可用于水轮机抗汽蚀、抗磨损材料，潜油电机灌封材料和电缆终端的灌封材料；端羟基液体聚丁二烯橡胶可以合成热熔胶或改性聚酯热熔胶，如将 poly bd R-45HT 加热蒸馏除去水分或低分子挥发分后，加入顺丁烯二酸酐，再加 H_2O_2 反应，最后在 95℃分解，再加入油类脂肪酸酯化即可制得聚酯热熔胶。

在涂料中加入端羟基液体聚丁二烯橡胶，可以改进涂料的耐低温性和抗腐蚀性。将液体聚烯烃橡胶与沥青、乙炔炭黑、环氧化合物、$CaCO_3$、云母、石棉等混合后，可制得热塑性的汽车振动阻尼材料。

液体聚丁二烯橡胶还能用作聚合物的改性剂。如在聚苯乙烯中加入液体聚丁二烯橡胶可提高材料抗冲击性能和成形性能，液体聚丁二烯橡胶与聚乙烯，聚氯乙烯共混可改善农用地膜的耐候性和低温性能，端羟基液体聚丁二烯橡胶可改善顺丁橡胶的加工性能，防止脱辊。液体聚丁二烯橡胶常和固体橡胶并用，几种固体橡胶的并用配方见表 4.5-4，表 4.5-5 和表 4.5-6。

端羧基液体丁基橡胶和端羟基液体丁基橡胶的分子主链是饱和的，具有优异的耐候性和耐老化性，燃烧热值高。主要用作固体火箭推进剂的黏合剂，也适用于制造粘接剂和涂料。

采用阳离子催化剂使异丁烯聚合制得的无端基液体聚异丁烯橡胶，可用作润滑油。液体聚异丁烯像胶也可作为密封剂和抗腐蚀剂，用于电缆终端的密封与粘接等。

表 4.5-4 固体天然橡胶和"Poly bd"液体橡胶并用配方 份

成分	1	2
天然橡胶	100	100
羟端基丁二烯液体橡胶	30	30
氧化锌	5	5
硬脂酸	1.5	1.5
促进剂 NOBS	1	1
硫黄	10	15
高耐磨炉黑（HAF）	60	60

表 4.5-5 固体丁苯橡胶和"Poly bd"液体橡胶并用配方 份

成分	1	2
丁苯橡胶	100	100
羟端基丁二烯液体橡胶	20	20
氧化锌	5	5
硬脂酸	1	1
促进剂 NOBS	1.5	1.5
促进剂 TT	0.25	0.25
硫黄	2	5
环烷系操作油	20	
高耐磨炉黑（HAF）	60	60

表 4.5-6 固体氯丁橡胶和"Poly bd"液体橡胶并用配方 份

成分	配方	
氯丁橡胶（W 型）	100	100
羟端基丁二烯液体橡胶	10	10
氧化锌	5	5
硬脂酸	1	1
防老剂 TS	1	1
防老剂 D	1	1
硫黄	1	2
高耐磨炉黑（HAF）	50	50

液体聚硫橡胶广泛用于制备密封胶。密封胶用液体聚硫橡胶，一般以巯基封端，以含有二硫链段的双（亚乙氧基）甲基为重复单元，为带有一定比例侧基的非线型聚合物，通常液体聚硫橡胶的支化侧基交联度为 0.5%~1%。几种由液体聚硫橡胶制备的密封胶配方见表 4.5-7、表 4.5-8 和表 4.5-9。

表 4.5-7 建筑用密封胶 份

成分	用量
液体聚硫橡胶	30~40
增塑剂	15~25
填料	15~25
着色剂	3~10
抗氧剂	2~3
过氧化钙	5~10
氧化钡	2~5



表 4.5-8　液态不干性密封胶　　份

成分	用量
液体聚硫橡胶	100
醇溶性酚醛树脂	20
石棉粉	40
炭黑	12
滑石粉	55

表 4.5-9　三组分密封胶
（甲:乙:丙 = 100:11.6:0.3）　　份

成分	用量
甲组分：液体聚硫橡胶	100
二氧化钛	30
氧化锌	5
二氧化硅	20
硫黄	0.5
乙组分：活性二氧化锰	6
邻苯二甲酸二丁酯	4
环氧 E44	8
丙组分：二苯胍	0.3

近年增长较快的液体（二元或三元）乙丙橡胶可以用过氧化物、硫黄和树脂硫化体系进行交联，除用于润滑油、增塑剂外，还可制成室温硫化的膜片、密封垫及适合现场喷涂或涂抹的密封剂。用一定量的液体乙丙橡胶代替部分高分子量乙丙橡胶可明显降低胶料的黏度，改善加工性能，特别适合解决高硬度高填充炭黑子午轮胎胎面胶因黏度高而不易混炼、挤出等问题。用气相法 SiO_2 补强的液体三元乙丙橡胶，具有透明度高、浊度低、保温性及耐化学品性优异的特点，可用于不适宜采用玻璃的地方，如防护服的面盔，暖房的防雾玻璃及汽车风挡玻璃的抗划涂层。

2　热塑性橡胶

2.1　特点

热塑性橡胶又称为热塑性弹性体（TPE），其分子链由富有弹性的软段和防止塑性变形的硬段组成，具有橡胶的力学性能特点和热塑性塑料的成形加工特点。常温下，热塑性橡胶中的硬段通常通过相互间的作用力聚集成物理交联区域，分散于软段的连续相中，聚集的硬段对于软段来说起到了物理交联点的效果，类似硫化胶的补强作用，使高分子链间不能产生较大的滑动；在高温下，硬段的物理交联结构被破坏，交联点的约束能力消失，高分子可发生塑性流动。这种物理交联点的作用可随温度的升高和降低而反复多次消失和出现，故热塑性橡胶兼有橡胶和塑料的性能，成为热塑性橡胶材料。由于具有微观两相分离结构和交联状态的可逆性，在常温下呈现硫化橡胶材料的强度、弹性和形变特性，加工时，可利用其热塑性塑料的加工特性成形。

热塑性橡胶作为橡胶材料在加工时不需硫化，加工过程简单，设备投资少；可采用标准的热塑性塑料加工设备和工艺成形，如注射、挤出、吹塑、铸模等；配料过程少，加工成形周期短，节省能源，生产效率高；边角料易于回收再加工。

热塑性橡胶作为介于橡胶与塑料之间的新材料，在橡胶工业和塑料工业中都得到了广泛的应用，在橡胶工业中已成为又一新的原料来源，应用范围几乎涵盖了合成橡胶领域的各个品系，在胶鞋、胶带、胶管以及各种工业橡胶制品中均已占据一席之地。

2.2　种类及应用

热塑性橡胶通常按所含硬段分为苯乙烯类（SBC）、聚烯烃类（TPO）、聚氨酯类（TPU）、聚酯类（TPEE）、聚氯乙烯类（TPVC）、氯化聚乙烯类（CM、CPE）、聚酰胺类（TPAE）、1，2-间同聚丁二烯类（RB）、氟橡胶类（F-TPE）等。

2.2.1　苯乙烯类

苯乙烯类热塑性弹性体是以聚苯乙烯为硬段、以聚丁二烯为软段的三嵌段或多嵌段共聚物。苯乙烯类热塑性弹性体因嵌段单体二烯烃的不同，分为三种类型：苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SIS）和它们的加氢产品（SEBS 及 SEPS）。苯乙烯类热塑性弹性体具有优良的电性能，透气性好，抗拉强度高，耐臭氧及抗紫外线辐射性能与丁苯橡胶相似。

1）SBS 是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物，为目前热塑性橡胶的最大品种，产量约占全部热塑性橡胶的一半左右。SBS 的性能最接近硫化橡胶，具有优良的物理力学性能，抗拉强度高，表面摩擦因数大，同时其耐低温性能良好，透气性优异，电性能优良。SBS 的缺点是含双键，耐油、耐热、耐候等性能较差。表 4.5-10 为 SBS 热塑性弹性体牌号等。

SBS 广泛用于制鞋业，主要用作鞋底，已大部分取代了橡胶；同时也用于胶布、胶板等工业橡胶制品。SBS 还大量用于塑料改性、沥青改性等，如用作聚苯乙烯塑料的耐冲击改性剂，沥青路面的耐磨、防裂、防软和抗滑改性剂，以及热熔性的胶黏剂。

表 4.5-10　SBS 热塑性弹性体

牌号	结构	苯乙烯/丁二烯	总灰分/%	挥发分/%	凝胶含量/%	抗拉强度/MPa	300%定伸应力/MPa	扯断伸长率/%	永久变形/%	硬度（邵氏 A）	熔融指数/（MI）
1301	线型	30/70	≤0.1	≤1.0	1.0	19.6～21.6	≥1.96	≥700	≤40	≥70	
1401	线型	40/60	≤0.1	≤1.0	1.0	22.6～25.5	≥2.91	≥600	≤65	≥85	
4303	星型	30/70	≤0.1	≤1.0	1.0	15.7～17.7	≥2.94	≥600	≤45	≥75	
4402	星型	40/60	≤0.1	≤1.0	1.0	23.5～24.5	≥3.92	≥650	≤60	≥93	
1551	线型	48/52	≤0.1	≤1.0	1.0	11.8～12.8	≥1.47	≥950	≤70	≥70	10～20
4552	星型	40/60	≤0.1	≤1.0	1.0	13.7～15.7	≥1.18	≥900	≤60	≥60	2～10

2）SIS 是苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物，其产量约为 SBS 的 1/3 以上。SIS 热塑性弹性体在高温下不易生成



凝胶，易于操作，弹性比较低，耐候性、自黏性好。表4.5-11为SIS热塑性弹性体牌号等。

SIS主要用于塑料改性、沥青改性、胶黏剂，约90%用在黏合剂方面。与其他胶黏剂相比，SIS具有成本低、效率高的优点。SIS尤适于用作无溶剂的热熔胶黏剂，用SIS制成的热熔胶不仅黏性优越，而且耐热性也较好。

表4.5-11 美国德士古聚合物公司产 Vector SIS 热塑性弹性体

牌号	结合苯乙烯/%	熔融指数/g·(10 min)$^{-1}$	硬度（邵氏A）
4111	18		39
4113	15	10	32
4114	15	25	24
4213	25	12	51
4211	30	13	62
4215	30	9	58
4230	20		45
4411	44		87

注：防老剂类型均为非污染型。

3) SEBS可看成是苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物，为SBS中丁二烯不饱和双键加氢的改性产品，SEPS可看成是苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯的嵌段共聚物，为SIS中异戊二烯不饱和双键加氢的改性产品。

与SBS和SIS相比，加氢后的SEBS和SEPS的冲击强度得以大幅度提高，其耐候性和耐热老化性也更好，但回弹性较差。SEBS和SEPS热塑性弹性体具有优异的弹性和机械强度；并具有优异的耐溶剂、耐药品、耐碱性能，其耐油性优于乙丙橡胶。SEBS和SEPS热塑性弹性体使用温度范围很广，可以在－65～120℃的范围内使用。表4.5-12为SEBS热塑性弹性体的牌号等。

SEBS和SEPS主要用于软质成形材料、胶黏剂、密封剂等，也常用于通用塑料（如聚烯烃、聚苯乙烯）和工程塑料（如聚酰胺、聚碳酸酯等）的改性剂。SEBS和SEPS可以改善工程塑料的耐候性、耐磨性和耐热老化性等。

表4.5-12 中国岳阳石化总厂合成橡胶厂产 SEBS 热塑性弹性体

牌号	结合苯乙烯/%	硬度（邵氏A）	防老剂类型
YH－501	30	65～75	非污染
YH－502	30	65～75	非污染
YH－503	33	68～78	非污染
YH－601	32	68～78	非污染
YH－602	35	75～82	非污染

2.2.2 烯烃类

烯烃类热塑性橡胶通常是以聚丙烯PP为硬段和以三元乙丙橡胶EPDM等弹性体为软段组成。早期的烯烃类热塑性橡胶主要是PP与EFDM的共混物，未有或仅有轻度的交联，在高温下性能不易保持，其耐磨性、耐屈挠性和耐油性等都较差；其后开发的动态硫化型烯烃类热塑性橡胶性能大为改善，最高温度可达120℃，主要是在PP与EPDM的熔融共混时，加入能使其硫化的交联剂，借助高度的机械剪切力在聚合物分子链间产生较多的交联。动态硫化型烯烃类热塑性橡胶可以兼有各组分聚合物的优良性能，使得其高温下的性能保持性良好，耐压缩变形性、耐热老化性、耐油性等都得到明显改善。另外，利用其他弹性体如丁腈橡胶、天然橡胶、环氧化天然橡胶、丁基橡胶等研究和开发的动态硫化型烯烃类热塑性橡胶正不断涌现。表4.5-13为烯烃类热塑性橡胶的牌号等。

烯烃类热塑性橡胶具有相对密度小（仅为0.88），耐热性、耐油性、耐天候性和耐臭氧性好，且价格比较低的特点。广泛用于工业机械、汽车部件、家电产品、体育用品、胶管、防水板及鞋底等。在日欧美等国，汽车方面的用量已占到其总量的3/4，用其制造的汽车保险杠，已基本取代了原来的金属和普通的PU保险杠。烯烃类热塑性橡胶由于具有较好的耐油性，还可以与PE共混、同SBS等其他热塑性橡胶并用，互补改进性能。

表4.5-13 美国AES公司生产的部分动态硫化型聚烯烃类热塑性弹性体

商品名称	牌号	邵氏硬度	相对密度
Geolast	701－70	70A	1.00
	701－80w183	80A	1.00
	701－87w183	87A	0.99
	703－45	45D	0.97
Santoprene	101－55	55A	0.97
	101－64	64A	0.97
	101－73	73A	0.97
	101－80	80A	0.97
	101－87	87A	0.96
Trefsin	3101－65W305	65A	0.95
	3101－75W305	75A	0.95
	3101－85W305	85A	0.95
Vyram	9101－45	45A	0.97
	9101－55	55A	1.00
	9101－65	65A	1.00
	9101－75	75A	0.99
	9101－85	85A	0.97

2.2.3 聚氨酯类TPU

聚氨酯类热塑性橡胶系由聚氨酯硬段和聚醚或聚酯软段组成。聚氨酯类热塑性橡胶具有优异的力学强度、耐屈挠性和耐磨性，耐油性优良，特别是耐磨性最为突出。缺点是耐热性、耐热水性、耐候性、耐压缩性较差，且成形加工性能较差，价格偏高。选用不同的软段成分可制得适合不同用途的产品。例如采用己二酸酯软段的产品透明性好、价格较低，是通用品级；采用聚醚软段的产品耐水、成形加工性好，但耐油性、耐热性较差；用己内酯软段的产品耐热水性、耐热性及加工性能良好，采用聚碳酸酯软段的产品耐热水性优异。表4.5-14为聚氨酯热塑性橡胶的牌号等。

聚氨酯类热塑性橡胶主要用于汽车、机械及钟表等零部件、工业胶管、电线电缆、运动鞋靴、传送带、胶布及胶黏剂等。

为改善TPU的工艺加工性能和进一步提高其物理力学性能，已开发出许多新的品种。如高流动性可提高加工生产效率的、易加工的TPU；以玻璃纤维增强的可提高刚性和冲击性的增强型TPU，可制造汽车保险杠、机械部件等大型制

品；特别是在 TPU 热塑成形前加入反应性交联成分，使之形成半互穿网络结构，可使材料的力学性能如抗拉强度和压缩永久变形性能大为提高。

表 4.5-14　天津市塑料化工二厂产聚氨酯类热塑性弹性体

牌号	硬度（邵氏）	抗拉强度/MPa	伸长率/%	相对密度
聚醚型				
JM－80	80±2	30	500～700	1.11
JM－85	85±2	35	500～650	1.11
JM－90	90±2	40	450～600	1.12
聚酯型				
J2h－80	80±2	35	500～600	1.21
J2h－85	85±2	40	500～600	1.22
J2h－00	90±2	45	450～550	1.22

2.2.4　聚酯类 TPEE

聚酯类类热塑性橡胶主要是以聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）为硬链段，以脂肪族聚醚为软链段组合而成。聚酯类热塑性橡胶的软链段也有采用柔性聚酯的。前者耐寒性较佳，耐热性和耐候性较差；后者则耐热性和耐候性较好，但耐寒性不及前者。

聚酯类热塑性橡胶具有优异的力学强度，常作为工程材料使用，其耐热性、耐油性和耐挠曲疲劳性能优良，加工成形性在 TPE 中最佳，缺点是硬度高、缺乏橡胶弹性、不易制作出柔软的制品，价格较高等。主要用于工业耐磨耐油软管、汽车内装部件、车窗调节器、电线电缆、齿轮、V 带、压缩弹簧等。

聚酯类热塑性橡胶的研究和开发进展较快。最近杜邦公司已研制成比用热固性硫化橡胶成本低的前置发动机前轮驱动的等速万向节保护罩，及可用作齿条－齿轮转向机构保护罩的聚酯类热塑性橡胶。通用电气公司用改性聚醚作软段，开发的聚酯类热塑性橡胶具有强度高、韧性好、回弹性优良、使用温度范围宽、成形加工性好、总生产成本较低等优点。聚酯类热塑性橡胶还可与 PA、PC 等塑料共混形成聚合物合金，用于汽车的外板以及外装部件。

2.2.5　氯乙烯类 TPVC

氯乙烯类热塑性橡胶通常是压缩变形较好的软聚氯乙烯 PVC 树脂的弹性化改性物，具有类似于橡胶的性能特点，可采用部分交联的聚氯乙烯与橡胶类材料共混，或与乙烯基醚、丙烯酸酯等共聚制得。用于共混制备氯乙烯类热塑性橡胶的橡胶成分主要有丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚氨酯共聚物等。

氯乙烯类热塑性橡胶价格低廉，具有良好的耐天候性、耐臭氧性、耐老化性、耐化学药品性等，但存在永久压缩变形大、弹性和耐高温蠕变性差、增塑剂渗移等缺点，主要用作汽车部件，如汽车的方向盘、雨刷条等，以及电线护套、防水板、建材、弱电绝缘、传动带、胶管、胶板等。

为克服氯乙烯类热塑性橡胶的缺点，有采用改性聚氯乙烯与羧基改性丁腈橡胶共混，通过离子交联可使其耐高温蠕变性增大，耐油性大为改善，可用于取代氯丁橡胶。也有用交联的乙烯－醋酸乙烯共聚物与聚偏二氯乙烯制得共混合金，其耐油性可与丁腈橡胶比拟，既可用塑料加工机械加工，也可用橡胶机械加工。此外，聚氯乙烯 PVC 与其他聚合材料的共混物，例如 PVC/EPDM、PVC/EVA、PVC 与乙烯-丙烯酸酯接枝物的共混物等也有使用。

2.2.6　氯化聚乙烯类 CPE

氯化聚乙烯类热塑性橡胶（CPE）是以嵌段氯化聚乙烯为硬段；以无规氯化聚乙烯为软段，可用聚乙烯进行氯化而制成。此外用结晶的氯化聚乙烯与非结晶的氯化聚乙烯两者进行共混后也有热塑性橡胶的功能。

氯化聚乙烯具有耐候性、耐热性、耐油性、耐化学品性、阻燃性等良好的特点，但其蠕变性、二次加工性不好。氯化聚乙烯主要用于树脂改性，如添加在 PE、PP、PS、ABS 中作为阻燃剂，加入 PVC 中可以改善耐候性、耐冲击性和加工性能。氯化聚乙烯也用于制造电线电缆、汽车部件和建筑防水材料。

氯化聚乙烯对多种物质的亲和性良好，可用于制造多种高功能性复合材料。例如氯化聚乙烯与挥发性物质（杀虫剂、杀菌剂、芳香剂）复合，可制成驱避剂、散香剂、消臭剂等；与铁氧体复合，可制成磁性橡胶。

2.2.7　酰胺类 TPAE

酰胺类热塑性橡胶主要是以聚酰胺（尼龙）为硬链段和以聚醚为软链段构成的热塑性弹性体，聚酰胺链段包括尼龙 6、尼龙 66、尼龙 11 和尼龙 12 等，聚醚链段主要是聚乙二醇、聚丙二醇等。另外也有用柔性聚酯作软链段的热塑性橡胶，与前者相比，其耐水性、耐化学品性和耐溶剂性较好，但耐热性较差。

酰胺类热塑性橡胶缺乏弹性，实际上已无显著的橡胶特征，而保留了尼龙树脂的多项优点。酰胺类热塑性橡胶具有机械强度高、耐寒性好（－60℃仍保持柔软性）、耐磨性和耐化学药品性优良的特点，同时还有相对密度小（1.01～1.02），成形加工性好，与许多填料的亲和性好和非常好的消声性；缺点是不耐水、热变形温度低、有吸湿性。可用于消声齿轮、传送带、运动鞋、网球拍、热熔胶黏剂等。酰胺类热塑性橡胶还可用于热塑性树脂共混改性，以提高树脂的柔软性、弹性及成形加工性等。

2.2.8　二烯类

二烯类热塑性橡胶主要是顺聚丁二烯橡胶 $(C_4H_6)_n$ 和顺聚异戊二烯橡胶 $(C_5H_8)_n$ 的同分异构体。二烯类热塑性橡胶同其他 TPE 的最大不同点在于它可以像橡胶那样用硫黄或过氧化物进行硫化。

(1) 间同 1，2－聚丁二烯热塑性橡胶（RB）是由结晶性间同聚丁二烯硬段和非结晶性无规聚丁二烯软段组成的嵌段聚合物，1，2 位结合率在 90% 以上，平均分子量高于 10 万，结晶度在 15%～35% 之间。RB 是透明、柔软、质量轻（相对密度 0.9）的材料，价格较低，熔点为 75～110℃，因含双键，其耐热性、耐候性较差、力学强度不如橡胶。可用于制鞋、海绵、光薄膜以及其他工业橡胶制品等方面。

(2) 反式聚异戊二烯热塑性橡胶（TPI）是由结晶性高反式-1，4 结合聚异戊二烯硬链段和非结晶性无规聚异戊二烯软链段结合成的嵌段聚合物。其中反式-1，4 结合率在 99% 以上，结晶度为 36%，熔点为 67℃，富有弹性。其优点是力学强度、耐候性好，又可硫化；缺点是软化温度非常低，一般只有 40～70℃。主要用途包括高尔夫球外皮、石膏绷带、外科用夹板、体育保护器材、发泡鞋中底、热熔胶黏剂等。利用 TPI 优异的结晶性和温度的敏感性，还可制成具有形状记忆功能的橡胶材料。

2.2.9　有机氟类

有机氟类热塑性橡胶（TPF）由氟橡胶（A）软段和氟树脂硬段（B）组成，是 B—A—B 型嵌段共聚物。有机氟类热塑性橡胶保留了氟橡胶和氟树脂的耐热性、耐油性、耐化学药品性和耐天候性好等优点，且透明性良好，不含添加剂，为热塑性橡胶中性能最高、价格最贵的材料，其耐寒性及室温回弹性较差。由于有机氟类热塑性橡胶不需硫化，现



已成为食品和医疗方面理想的材料。主要用作食品和医疗用胶管、密封材料。

近年来研究出由主链聚合物氟橡胶软段和接枝聚合物氟树脂硬段组成的热塑性橡胶。其回弹性好，使用温度范围较宽（-20~150℃）；同时其加工性能良好，除可用注塑、挤塑进行加工外，还可将其溶于特定溶剂中，以溶液的形式加工成膜，并可进行焊接、粘接等二次加工。

3 粉末橡胶

3.1 制备方法

粉末橡胶的制造方法有以块状橡胶为原料的机械粉碎法、Holliday法；以胶乳为原料的干燥法（包括喷雾、闪蒸、冷冻、干胶乳法），共凝聚法，直接聚合法等。

3.1.1 机械粉碎法

机械粉碎法是把胶块或胶片用微粒粉碎机碾磨成直径为1 mm以下的粉末状物，经过筛选而得到粉末橡胶。为防止橡胶粒子黏结，粉碎时必须加入隔离剂。如在粉碎前预先将生胶冷冻后，再进行粉碎，可得到粒度更细的粉末橡胶。机械粉碎法采用硅酸盐为隔离剂效果较好，其比表面积较大，加入量仅为橡胶的5%~7%。其缺点是硫化胶在水中的熔胀性较大。而用滑石粉作为隔离剂可避免这一不足，但隔离效果不好。在粉碎过程中同时还可加入各种加工助剂，如加入炭黑，以生产含填料的粉末橡胶，联邦德国Bayer公司即采用此法制造粉末氯丁橡胶。

用机械粉碎法生产粉末橡胶，隔离剂用量较多（如制备粉末丁腈橡胶约为29%，一般为10%~30%），能耗大，成本高，且成品粉末橡胶粒度大（一般为1.5~3.0 mm），但操作弹性大，适用于高黏度聚合物。

霍利德（Holliday）法亦可属机械粉碎法，由英国G. J. Holliday公司开发，其特点是隔离剂的使用较为特殊，即以空气压力摩擦制粉机制成橡胶粉末，然后在其上涂覆防粘剂的水分散液，再添加硬脂酸锌等隔离剂。

3.1.2 干燥法

此法是把液态胶乳用不同干燥方法制成粉末状橡胶。根据干燥方法不同又可分为喷雾干燥法、急骤干燥法和冷冻干燥法等多种。干燥法的特点是易于生产含填料的粉末橡胶。粉末橡胶具有填料分散性好、吸油性高的优点。

喷雾干燥法是将加有隔离剂或配合剂的胶乳在干燥室中通过喷嘴雾化，并由吹入的热空气使胶乳中的水分急剧蒸发，干燥的粉末状粒子下落到干燥室底部。胶乳中因含有乳化剂等成分，所得粉末橡胶因非橡胶成分含量较大，耐水性能较差。但粉末橡胶的粒度较细（0.1 mm以下），适宜于高黏度和高凝聚含量的聚合物。喷雾干燥法适于全过程自动控制，生产效率高，能在合成橡胶厂进行生产，故得到广泛采用。

急骤干燥法原理和喷雾干燥法相似。但为减少在蒸发时的水分，减轻干燥过程负荷，提高产量，含隔离剂的胶乳在进入干燥器之前，先经过凝聚、洗涤和脱除一部分水分，其后进入急骤干燥器经急剧干燥而得粉末橡胶产品。与喷雾干燥法相比，由于在干燥前已除去胶乳中的非橡胶成分，产品的杂质含量少，耐水性较好。急骤干燥法的操作温度较高，加之干燥时聚合物含水量少，故干燥时间甚短，一般仅4 s左右，而喷雾干燥法至少要30 s。急骤干燥法的特点是生产能力大，干燥效率高，而且能耗低。

冷冻干燥法是将胶乳分散于水中，冷冻后，于温度为-30℃以下的减压冷冻干燥室中喷散，使水分蒸发，最后获得粒径在0.1 μm以下的微粒粉末橡胶。由于此法必须在低温减压下进行，故能耗大，生产成本高。

3.1.3 共沉法

共沉法是将胶乳经凝固共沉至所要求的粒子大小，然后用隔离剂将粒子包覆，形成包囊粒子，再在干燥器中进行干燥，又称为包囊法。此法工艺简单，设备投资低。

1）硅酸钠溶液包覆共凝聚法　选用适度$Na_2O:SiO_2$配比的硅酸钠溶液作表面活性剂，混入聚合物乳液中，使胶乳粒子表面形成一层SiO_2保护层，以防止粒子的黏合，尔后进行凝聚，即得粒径为0.1~3 mm的粉末橡胶。

2）淀粉-黄原酸盐共凝聚法　淀粉-黄原酸盐共沉法是在酸存在下，将胶乳与强碱性淀粉-黄原酸盐溶液进行共凝聚，凝聚物经过滤、干燥和研磨制得粉末橡胶。此法所用的淀粉和黄原酸盐，既有隔离作用，又有补强作用。如果不用酸凝聚，则可添加硬脂酸钠和用氯化钙水溶液进行凝聚，使之生成硬脂酸钙，后者同样可提高隔离效果。如果在共凝聚过程中加入填充油，则得充油粉末橡胶。

淀粉-黄原酸盐粉末橡胶的硫化性能甚好。硫化胶的性能随淀粉-黄原酸盐用量及加锌量的不同有所差异。淀粉-黄原酸化物与橡胶共凝聚时，可起包覆和增强作用，制得的粉末橡胶产品应用范围广泛。充油粉末橡胶适用于浅色及无污染橡胶制品。淀粉-黄原酸化物粉末丁腈橡胶适用于高强度耐油橡胶制品。

3）炭黑共凝聚法　其过程是将胶液乳化，将炭黑分散于水中，再在20~100℃下将胶乳与炭黑悬浮液混合，进行共凝聚，然后再过滤、干燥，即得充炭黑粉末母炼胶。由于使用炭黑作隔离剂，故橡胶的冷流性和黏合力降低，流动性良好，长期贮存性能稳定。

该法产品粒度主要取决于炭黑用量、胶乳总固物含量、表面活性剂用量和混合温度等因素。当炭黑用量在50份以下时，粉末橡胶的粒度变化非常敏感，用量增加，粒度减小，但高于此值时，则影响不显著。胶乳总固物含量的增加和混合温度的提高，粉末橡胶粒度倾向于增大。

炭黑对粉末橡胶硫化胶质量的影响主要取决于其中的游离炭黑量，而不是粒度的大小。适当控制乳胶总固含量、混合温度并尽可能减少游离炭黑量，则硫化胶性能就较好，应力-应变性能也可得到改进。

4）高分子包覆凝聚法　该法是目前粉末橡胶研究中最活跃的方法之一。它是以水溶性或非水溶性聚合物或聚电解质为高分子包覆剂，在胶乳粒子表面形成一层胶体保护膜，从而将胶粒隔离成粉末。水溶性聚合物或聚电解质可以直接混入胶乳中搅拌成膜；而非水溶性聚合物则必须辅以相应的乳化剂。高分子包覆剂必须具备的基本条件：一是流动性要好，易成膜；二是自黏性要小，包覆后能起到隔离作用；三是与橡胶粒子结构相匹配。常用的水溶性聚合物包覆剂有羧甲基纤维素、聚乙烯醇、明胶、聚乙烯基砒咯烷酮、聚乙烯亚胺等。聚电解质有阴离子型：聚苯乙烯磺酸钠，聚碘酸乙烯酯等；阳离子型：聚乙烯基苄基三甲基氯化铵，聚乙烯基溴化吡啶，聚二芳基二甲基氯化铵等。非水溶性聚合物包覆剂则根据被隔离橡胶的结构进行选择。

3.1.4 化学法-直接聚合法

即采取特定的聚合方法生产粉末橡胶，其中以“种子”聚合法为主。“种子”聚合法的生产原理是：首先使单体A聚合，制成胶乳，以其为“种子”，然后加入单体B进行聚合。当A、B两种单体与水的亲和性相同时，生成的胶乳颗粒结构与加料顺序有关，先加的单体A形成聚合物核，后加的单体B形成聚合物壳；当A、B两种单体与水的亲和性不同时，生成胶乳颗粒的结构与单体加入顺序无关，始终是亲水性差的聚合物为核，亲水性好的聚合物为壳。在生产粉末氯丁橡胶时，以氯丁二烯为“种子”，加入亲水性与氯丁二烯相同或比氯丁二烯高的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等单体



进行聚合。生成的胶乳表面被一层非黏性聚合物覆盖，胶乳颗粒的粒径为200～700 μm，最终以粉末状分离出来。如日本东洋曹达公司采用悬浮聚合、微封闭气流干燥的工艺路线生产粉末氯丁橡胶；同时也采用"种子"聚合法生产粉末氯丁橡胶。

3.1.5 干胶乳法

先将高度疏水性粉末硅石或炭黑配成90%的水溶液，尔后将胶乳分散于此水溶液中，再进行干燥，即得粉末产品。

3.2 防粘剂和隔离剂

无论使用何种原料生产粉末橡胶，都存在颗粒结聚和结块的问题，需在颗粒表面敷加隔离剂。隔离剂的类型和添加量对粉末橡胶的生产和加工均有显著影响，如隔离剂与橡胶的相容性会直接影响到粉末橡胶的物性。

常用的隔离剂主要有以下三类。

1) 普通隔离剂　这类隔离剂包括无机隔离剂等物质，主要有滑石粉、硅酸镁、硅酸钙、二氧化硅、白垩粉、碳酸钙、云母、黏土及硬脂酸钙、硬脂酸锌、炭黑和肥皂等。这类隔离剂大多对水敏感，吸湿性大，对制作与金属接触的橡胶密封件或者制作电绝缘材料的粉末橡胶都不适用。炭黑也不适用于制作浅色制品的粉末橡胶。皂类虽然可以提高胶体稳定性，又起到隔离剂作用，但吸湿性大，用量过多会影响制品的热稳定性能，还有污染作用。

2) 高分子隔离剂　多为各种相容的热塑性树脂，如聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、苯乙烯－丙烯腈共聚物以及淀粉等。这类隔离剂虽与粉末橡胶具有相容性，但应根据粉末橡胶制品性能的不同要求有所选择。例如，粉末丁腈橡胶添加聚氯乙烯会造成较大的压缩变性等。

3) 新型隔离剂　典型的是改性的淀粉－黄原酸化物（盐）。原料橡胶胶乳与其溶液混合后，在氧化条件下，用酸进行共凝聚即可得到粉末橡胶。淀粉－黄原酸化物（盐）在此除用作隔离剂以外，还有补强和促进硫化的作用。

粉末橡胶需要使用的隔离剂，虽与制造方法或橡胶类型无关，但其用量必须依聚合物的性质和所要求的基本性能而定；即使同一粉末橡胶，还需视加工成形方式调节隔离剂的用量。隔离剂的用量一般为3～5份。

粉末橡胶面临的一个主要问题是如何有效地防止在贮存期间的黏结，目标是尽量少用隔离剂，产品的自由流动性大，而且在负荷下长时间贮存时也不丧失其自由流动性。

生产充炭黑粉末母炼胶是一个很好的发展方向。炭黑既可起到补强剂的效果，又可发挥隔离剂的作用，这种工艺可以降低其他隔离剂用量，甚至根本不用其他隔离剂。

3.3 加工

粉末橡胶的加工方法，其一般过程可分为预混合、混炼、成形和硫化。但与传统的橡胶加工过程相比，可以显示出粉末橡胶的优越性，更能使加工过程连续化、自动化、合理化。

3.3.1 预混合

预混合也称为干混合，即将粉末橡胶和配方中各种配合剂（包括硫化剂、促进剂等）在粉末状态下通过机械方法进行充分掺混，进而加工成均匀的配合胶料，为提高混炼效率或为其他最终过程诸如直接压出或注压成形作准备。预混合采用各种高速混合机进行干混，在低速下加入填料、粉末橡胶、增塑剂，然后高速搅拌凝合后排料。

与块状橡胶相比，粉末橡胶及所有配合剂都可在粉末混合机中混合，由此获得的粉末状混合物贮存几个星期后仍可进行成形加工。在普通开炼机上使其成片，仅需3～5 min的时间。混合好的胶料可采用间歇法或连续法进行下道工序。

3.3.2 混炼

混炼是将粉末配合胶在较高温度下进行强烈的塑化捏炼，制得满足后续加工和产品要求的混炼胶。在块状橡胶加工中，橡胶需要破碎，人工加料于炼胶机后，再将填料、增塑剂及其他配合剂加入混炼。橡胶的破碎需消耗大量的能量，这些能量大部分转换成热，然后再经冷却排出。而粉末橡胶特别是含填料的粉末橡胶具有疏松性和良好的贮存性，允许在封闭的系统中自动输送、配量及装料，通常使用的炭黑容器、贮仓和气压输送系统均可用于粉末橡胶。

用开炼机混炼时，若直接使用未配合的粉末橡胶，因其包辊需时很长，故混炼效率不如块状或片状橡胶高。但如使用混合的配合胶料进行混炼，则效率可大为提高。加工粉末橡胶时，可使已预混好的物料经一配量装置连续加在开炼机的一侧，混炼均匀后，在炼胶机的另一侧连续割下条带状胶料，然后送入挤出机挤出。利用现有的炼胶机而不需要大量的新设备投资，即可实现混炼胶的连续过程，是粉末橡胶工艺特性优越的表现之一。

用密炼机混炼时，可直接将粉末橡胶与配合剂粉料进行混炼，但经预混合的胶料可缩短混炼周期，特别是增塑剂用量大时，尤其需要预混合工序。粉末橡胶经预混合后，其密炼机混炼效率比块状或片状橡胶的效率约高3～4倍。用炭黑粉末橡胶代替块状橡胶，即使对于要求较高的胶料也可以采取在密炼机中一次加入进行混炼，且混合时间短，发热量少，温度低。与块状橡胶加工相比，可节省约50%的时间和能量。一次加入混炼有利于软混炼胶的生产，粉末橡胶的结构特点和大比表面积可使增塑剂很快地混入。另外，还可以将含填料的粉末橡胶与非粉末橡胶掺合，在掺合过程中，可以将含炭黑的粉末橡胶作为填料加入，使炭黑得以很好地分散。

连续压出混炼是采用连续压出混炼机进行的适于粉末橡胶混炼加工的新工艺。就是将预混合制备的胶料喂入螺杆压出机，通过螺杆转动挤压胶料并沿螺纹推进，完成混炼加工，然后按一定形状将胶料连续压出，可转去成形硫化。粉末橡胶连续压出混炼采用的设备多为专门设计的双螺杆连续压出混炼机，有多家厂商生产提供，已能实现直接混炼压出连续加工。在连续混炼时，要注意控制投料量、胶料温度和分散度。预混合胶料的体积密度约为其相对密度的3倍，直接喂入压出混炼机加工会有困难，若经一卧式压机以垂直形式到水平形式进行过渡性压实，以获得适宜的加工系统，可保持良好的胶料性能。

3.3.3 成形

经混炼后的粉末橡胶胶料可以采用多种方式成形，如挤出、压延、注射、模压等。粉末橡胶特别适于注压成形，从连续压出混炼出来的连续胶条，可喂入经螺杆连接的注压机或传递模压进行成形硫化。

粉末橡胶也可以直接成形，即将在混合机中混合好的含填料粉末橡胶胶料连续加入挤出机，直接挤出成形。若采用自动注射机将粉末胶料直接注射成形则最为经济，物料在注射时受到挤压和剪切，必要时可使用混合螺杆强化这两种作用。

3.3.4 硫化

粉末橡胶也可像普通橡胶一样，采用一般的硫化方法，如平板硫化机硫化，也可经压延机压成胶片硫化为胶板，或经压出机成形后再硫化为产品。粉末橡胶采用注压和传递模压连续工艺而成形硫化的橡胶制品，不仅效率高，而且产品质量稳定。

3.4 主要品种及应用

主要品种为粉末丁腈橡胶及粉末乙丙橡胶、粉末氯丁橡胶、粉末天然橡胶等。粉末橡胶同相应的块状或片状橡胶的



用途相同，但由于为粉末形态，故特别适用于制造橡胶的注压产品、压出产品，诸如制造胶管、电缆护套、胶板，以及各种模压制品等。也可用作树脂改性剂、胶黏剂。

粉末丁腈橡胶（PNBR）是重要的粉末橡胶品种，其粒径在1.0 mm以下。根据其交联的类，可分为以下几种。

1）非交联型粉末丁腈橡胶　将块状丁腈橡胶经机械粉碎后，用有机或无机隔离剂对橡胶粉末进行隔离，即可制得非交联型粉末丁腈橡胶。以丁腈胶乳或丁腈橡胶溶液为原料，通过喷雾干燥、胶浆凝聚及化学反应等方式也可加工生产非交联型粉末丁腈橡胶。相对而言，前者较为简单，后者较为经济。

与块状丁腈橡胶相比，非交联型粉末丁腈橡胶在溶剂中的溶解速度较快，与树脂的相容性很好，易配合易混炼，故效率高而能耗低。添加非交联型粉末丁腈橡胶有利于制品的加工和性能，在胶料中加入15%～20%非交联型粉末丁腈橡胶后进行压延挤出，不仅使生产速度加快，而且使制品的收缩减小，尺寸稳定性提高，表面更为平整光滑。

2）半交联型粉末丁腈橡胶　在制备丁腈橡胶的单体乳化体系中加入二乙烯基苯等第三单体进行高温共聚反应，可制得半交联型胶浆，从而得到半交联型粉末丁腈橡胶。

半交联型粉末丁腈橡胶的物理性能虽较差，但其加工性能优异，可作为某些材料的不抽出的加工助剂。半交联型粉末丁腈橡胶可降低温度对极性树脂加工时流动性的影响，尤其能有效地防止高温下的急剧软化，提高在真空成形时的挺性。与极性树脂的并用制品具有类似橡胶的手感，同时，其热收缩性降低，耐冲击性、屈挠性、耐寒性均得到改善，避免了增塑剂的迁移抽出对制品的加速老化。

3）交联型粉末丁腈橡胶　将交联后的丁腈橡胶胶料用开炼机等粉碎后，即可制得交联型粉末丁腈橡胶，该方法较为简单。将交联后的丁腈橡胶胶乳通过凝聚或喷雾等方法干燥，也可制得交联型粉末丁腈橡胶，该法操作方便、能耗低。

交联型粉末丁腈橡胶也可作为不抽出的增塑剂，提高加工性能。同时，制品的外观和尺寸稳定性、耐化学稳定性、耐老化性等可得到显著提高。

粉末丁腈橡胶与酚醛树脂等并用，可用于制造制动带、刹车片等制动材料和摩擦材料，在汽车、火车、飞机、工程机械、摩托车、自行车等的摩擦材料中具有很大的应用前景。在制动减速时粉末丁腈橡胶能将摩擦材料两个相对运动表面的动能转变为热能并很快分散出去，避免烧坏偶合面，使偶合面的损伤减轻，制动平稳、噪声低。同时还能提高摩擦材料的摩擦因数、耐油、耐高温、耐冲击性及弹性等。粉末丁腈橡胶与酚醛树脂制备的汽车制动片配方例见表4.5-15。

表4.5-15　汽车制动片配方

原料	用量/份
酚醛树脂	50～90
PNBR	10～100
石棉	200～400
$CaCO_3$ 等	140
活性剂	适量
交联剂	适量
促进剂	适量

4　再生橡胶

4.1　再生剂

4.1.1　软化剂

再生软化剂起增塑或软化作用，可使硫化橡胶溶胀，网状结构松弛，从而增加氧的渗透作用，有利于分子链的氧化断裂，并降低了活性分子链自由基重新结构化的可能性，加快了再生过程。由于这类物质能溶于橡胶中，因此还能提高再生胶的塑性和黏性。软化剂的用量一般在10～20份左右。常用的软化剂主要如下。

1）煤焦系软化剂　煤焦系软化剂有煤焦油、古马隆树脂、煤沥青等。其中煤焦油的资源丰富，制得的再生胶物理力学性能较好，但污染性大，有不良气味。

2）植物油系软化剂　植物油系软化剂有松香、松焦油、松节油、松香裂化油、氧化松浆油、山苍子油、萜烯等。其中松香可提高再生胶的黏性。但不宜多用，一般用量为2～3份，否则影响再生胶的耐老化性能。松焦油制得的再生胶加工性能和物理力学性能良好，无污染性。用氧化松浆油制备再生胶，其加工和力学性能也较好，无污染性。

3）石油系软化剂　石油系软化剂有石油抽出油、裂化渣油、重油、残渣油、石油树脂、石油沥青等。其中石油抽出油无污染性，但再生胶的物理力学性能较低，宜与松焦油、氧化松浆油等并用。裂化渣油制得的再生胶物理力学性能较好，但污染性较大。

4）合成物系软化剂　合成物系软化剂有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯、高级脂肪醇、高级脂肪酸等。

同时采用两种以上软化剂并用，常可得到更好的效果。品种不同的硫化胶，应选择合理的软化剂进行再生。对天然硫化胶、丁苯硫化胶，用煤焦油、松焦油或氧化松浆油有很好的再生效果。各种软化剂的用量为20份左右。

4.1.2　活化剂

再生活化剂能大幅度缩短再生时间，减少软化剂用量，改善再生胶工艺加工性能和质量。这些物质能在再生过程中分裂出自由基，它一方面加快了硫化胶的热氧化速度，另一方面能够起自由基接受体作用，稳定硫化胶大分子结构裂解出来的自由基，阻止它们再结合，同时活化剂还能引发双硫键和多硫键的降解，提高硫化胶再生时交联键的破坏程度，从而加速了硫化胶结构的裂解破坏过程。使用少量（1～2.5份）的活化剂，即能大幅度地缩短再生时间，显示出显著的再生效果。

常用的再生活化剂有芳香族和脂肪族硫醇和二硫化物，其中尤以芳香族二硫化物效果为佳，它们无毒性，活性高，可使水油法轮胎再生胶的再生时间由原来的6～8 h，缩短为约4 h。芳香族二硫化物活化剂包括4，6－二叔丁基－3－甲基苯酚二硫化物、间二甲苯二硫化物、多烷基苯酚二硫化物、二甲苯二硫化物、多烷基芳烃二硫化物等。二硫代氨基甲酸的衍生物、噻唑类及其硫化物等毒性大，且质量不稳定，制备复杂。

4.1.3　再生剂的选用

合成橡胶与天然橡胶相比，硫化胶的再生比较困难，表现为再生速度慢、效果差，对再生剂的要求不同。在再生过程中，合成橡胶的裂解破坏程度远低于天然橡胶，除合成橡胶分子间交联键多较稳定，不易裂解破坏外，一些硫化胶热氧裂解后又可能重新结合，尤以侧链上含有双键的硫化胶更为明显。合成橡胶硫化胶再生需选用高效的再生活化剂及合适的软化剂，并适当提高它们的用量以及再生温度，延长再生时间，方能取得较好的再生效果。因多数合成橡胶在热氧



作用下反而变硬，因此合成橡胶的再生方法多以机械摩擦、溶剂溶胀、隔氧再生（保护法）等方法进行。

硫化氯丁橡胶的再生可选用煤焦油、松焦油、氧化松浆油作为软化剂，如用40份煤焦油、5份松香和2份再生活化剂可取得很好的再生效果。而采用液体古马隆以及酯类增塑剂，再生效果不够显著。

硫化丁腈橡胶的再生也可选用煤焦油、松焦油、氧化松浆油作为软化剂，用量也需40份。或采取煤焦油与氧化松浆油并用，如用煤焦油12份、氧化松浆油28份、松香5份、再生活化剂2份进行再生。

硫化丁苯橡胶的再生相对容易，再生剂配方较接近于硫化天然橡胶，如用煤焦油28份，松香3份，再生活化剂1.5份。对于丁苯橡胶与天然橡胶并用的硫化胶，若丁苯橡胶含量小于25%，可按全天然橡胶配方工艺再生。反之，少量的天然橡胶与丁苯橡胶并用时，应按丁苯橡胶特点考虑。

上述的再生活化剂主要是间二甲苯二硫化物，4，6-二叔丁基-3-甲基苯酚二硫化物等。

4.2 再生方法

4.2.1 油法

油法再生所用设备比较简单，投资少，易于投产，对小型生产如鞋类及杂胶类的再生胶生产较合适，废胶粉经过拌油后就可在再生罐中再生。其操作过程如下。

1）切胶　分类后的废旧橡胶，由于长度不一，厚薄差异大，直接投入粉碎设备中，将严重影响机械的安全，洗胶时效果也不好，故须先行切成一定规格的胶块。如胎面胶厚度在3 cm以内、宽度不大于10 cm时，切胶长度要求不大于25 cm。若厚度在3 cm以上时，切胶长度要求不大于15 cm。

2）洗涤　将切好的废旧橡胶，置于锥形圆筒转鼓洗涤机中进行洗涤，清除泥砂等杂质，以保护环境卫生和操作条件，并保证再生胶的质量。

3）粉碎　可先将废旧橡胶进行粗碎后再进行细碎。粗碎是将洗净干燥后的胶块送入粗碎机中进行。粗碎机的两只辊筒表面都带有沟槽，辊距约为2 mm。粗碎后的胶块粒度约为6～8 mm（筛网约为1.2～2孔/cm）。细碎是将粗碎后的小胶块送入粉碎机中进行，粉碎机的辊筒是光面的，辊距约为1 mm。粉碎后细胶粉的粒度约为0.8～1 mm（筛网约为10～12.6孔/cm），并经风选和磁选装置除去其中的纤维和金属杂质。

粉碎时也可合并粗碎和细碎两个工序，直接将洗净干燥后的胶块粉碎为合乎规格的橡胶细胶粉，这里所用粉碎机的辊筒，一只表面带有沟槽，一只为光面滚筒。

4）再生　再生工序即是将废旧橡胶胶粉进行脱硫，是再生胶生产中决定再生质量的重要环节。再生胶性能好坏与再生剂的选用及配方，再生过程的再生条件都有密切关系。油法的再生过程在卧式连续拌油机中进行，先将胶粉装入拌油机，在将已另外加热搅拌混合好的再生剂定量加入，在一定量的蒸汽下进行搅拌混合。拌匀后的胶粉出罐装盘，然后装车送入卧式再生罐中再生。油法再生剂配制及再生条件的参考数据见表4.5-16。再生过程所需要的时间受蒸汽压力大小的显著影响，蒸汽压较小时，再生需要更多的时间，如蒸气压从0.69 MPa降为0.49 MPa，再生时间需延长一半左右。

5）捏炼　再生后的胶粉一般需经70℃以下温度反复捏炼，以增大可塑性。捏炼后的再生胶可塑度要求达到0.25～0.35。

6）滤胶　为清除再生胶中的杂质，需对捏炼后的胶料进行滤胶。滤胶机中的机头滤网可将杂质挡住，仅让洁净的胶料通过。

7）回炼　经滤胶后的洁净胶料在70℃以下温度的开炼机上以薄通方式进行回炼，可使胶料的可塑度达到0.3～0.4。

表4.5-16　油法再生剂的配制及再生条件
（以废胶粉100计）

项目	外胎类	丁腈胶、氯丁胶类	杂胶类
再生剂总用量/%	22	24	14
其中：煤焦油/%	18.3	17.8	—
软化重油/%	—	—	9.1
双萜烯/%	—	—	3.2
松香/%	1.5	3.6	0.7
活化剂420/%	2.2	2.6	1.0
再生条件：			
蒸气压/MPa	0.69	0.69	0.69
再生时间/h	9	4	6

8）精炼　精炼出片是最后一道工序，对再生胶质量有重要影响。由于精炼机的辊筒呈腰鼓形，在窄辊距情况下操作，能排除再生胶中未再生好的硬颗粒，将硬颗粒挤向辊筒两侧。同时精炼机有较大的速比，能够产生较大的剪切作用，促使大分子链断裂，可提高胶料的可塑度和外观。精炼时辊温应较低，需控制在90℃以下，否则再生胶的性能较差。

4.2.2 水油法

水油法再生的工艺比较复杂，需要有高压蒸汽夹套的立式搅拌脱硫罐、清洗罐、压水机、干燥等设备，投资较大。但是，这种方法利用水作为传热介质，再生剂能很好地与胶粉搅拌混合，再生胶质量较好，再生时间短、产量较大。水油法再生适用于轮胎再生胶等大型工厂，而不宜用于种类繁杂的废旧橡胶再生。

水油法可按与油法相同的方式进行切胶、洗涤和粉碎，然后进行再生工序。

水油法的再生工序主要是在装有搅拌装置的立式夹套脱硫罐（再生罐）中进行。再生时向罐中注入80℃左右的热水，先加入软化剂后加入活化剂，当再生剂充分搅拌后即可加入废胶粉，继续在搅拌下升温再生。胶粉和水的比例为1:2，水油法再生剂的配制和再生条件随胶种不同而异，参考数据见表4.5-17。

表4.5-17　水油法再生剂的配制及再生条件
（以废胶粉100，水200计）

项目	天然胶胎面胶	合成胶胎面胶	1～2级杂胶
再生剂总用量/%	11.2～14.4	14.4～18.6	4.2～7.3
其中：煤焦油/%	6～7	8～10	4～6
松香/%	3～4	3～4	0～1
双萜烯/%	2～3	3～4	—
活化剂420/%	0.2～0.4	0.4～0.6	0.2～0.3
再生条件：			
蒸气压/MPa	0.98	0.98	0.98
再生时间/h	2～3	2～4	1～2

再生后的胶料需在罐中进行清洗，水温约60～80℃，并从罐底通过压缩空气鼓泡搅拌，使其中的悬浮物、游离硫、纤维等被清洗出去。

清洗后的胶料经压榨机压出水分，再送入螺旋干燥机中



进行热空气干燥，至水分约低于8%。然后按与油法再生相同的方式进行捏炼、滤胶、回炼和精炼。

4.2.3　压出法

压出法再生与上述两种长周期的再生方法相比，不需要蒸煮和干燥过程，再生周期短，效率高，产品质量优良，操作可连续化，为再生胶的自动化生产提供了条件。压出法再生使用的废旧橡胶胶粉可带少量纤维，并且再生是在干态下进行而无废水排除。

压出法再生的特点是硫化胶在热、机械、氧的作用下，特别是在软化剂以及再生活性化剂的参加下进行，短时间即可获得大的可塑性。它与水油法或油法再生作用的根本不同点在于受机械作用的同时，还发生力学反应，提高了再生效果。

压出法再生胶生产时，废胶粉碎过程可与水油法相同，但胶粉要求过24～40孔筛，即比油法或水油法的更细，然后再掺入再生活化剂。将拌好再生剂的胶粉连续加入用蒸汽或油控制温度（200℃左右）的再生压出机中，经过压出过程的热氧和机械作用，即可使橡胶获得再生效果。为了保证再生所需要的热量，机身及螺杆中都设有加热的夹层空腔，以利用蒸汽加热或用油为热载体加热。废胶粉在压出机中经过3～6 min处理后排出，排出胶的温度达170～180℃。排出的再生胶应尽快冷却，不然会促进橡胶的氧化作用，降低再生胶的质量。冷却的再生胶经精炼处理和包装，即得成品再生胶。

压出法给再生胶的自动化生产提供了有利条件，是再生胶生产的方向。但压出法的关键是压出机的压出性能，即再生用压出机的结构与再生效果有着直接关系，国外已出现双螺杆再生压出机，有很高的再生效率。

胶粉脱硫再生是废橡胶利用的主要方法之一。传统的方法是在高温条件下添加脱硫剂生产再生胶，主要的问题是工艺复杂、时间长、再生胶性能差且还多会造成二次污染。现已相继开发动态脱硫、力化学脱硫、高速混合脱硫、超声波脱硫、微波脱硫、辐射脱硫、混炼过程中脱硫和微生物脱硫等多种方法。其中微生物脱硫方法简单、能耗少、成本低，显示出良好的应用前景。

4.3　再生胶的特点

不同方法制造的再生胶，都是基于硫化橡胶空间网状结构的破坏，即通过强烈的机械作用、热氧化作用和化学药剂的塑解作用，使硫化胶裂解成分子量较低的线型或小网状碎片的塑性产物。其主要特点如下。

1）硫化速度快　一般来说，再生胶的硫化速度比新的生胶快（特别是碱法再生胶更快），原因是再生胶中已经含有结合硫和许多小网状碎片，再次硫化时能较快地交联成空间网状结构；至于碱法再生胶，则由于其中含有残存的苛性钠可促进硫化的速度。因此，常将再生胶与丁苯橡胶混用，以加速丁苯橡胶的硫化速度。还应提到的是，虽然再生胶的硫化速度快，但加工过程中通常仍不易发生焦烧。

2）力学性能较差　与生胶硫化胶相比，再生胶硫化胶的强度、伸长率、弹性、耐磨性等都低。例如质量较好的再生胶，其硫化胶抗张强度约8.8～9.8 MPa，而较差的仅有2.9～3.9 MPa。由于再生胶在制造时受到激烈的机械捏炼和热氧化裂解作用，分子量变小并含有许多小网状碎片，故机械强度受到较大的损坏，性能明显降低。

3）老化性能好　不论再生胶是未硫化的还是已硫化的，其老化性能都较优越。例如在100℃下经过5 d热老化试验后，再生胶强度并没有降低。这是因为在制造过程中，再生胶早已受到各种剧烈的处理，包括加热、氧化、塑解、蒸煮、洗涤以及在空气中捏炼等作用，使橡胶烃已经稳定并能够抵抗进一步地变化。由此，再生胶可用以提高橡胶制品的耐日光老化及抗大气龟裂等性能。

4.4　再生胶的应用

如前所述，使用再生胶的重要优点是既可节约成本，又能获得良好的加工性能和满意的物理力学性能。因此它广泛用于制造各种各样的橡胶制品，现举例如下。

在胶鞋生产中，再生胶的使用是不可缺少的。例如胶鞋中的海绵胶，几乎全用再生胶制造，鞋底和鞋后跟中也掺用大量再生胶，但这多限于黑色和深色的胶鞋制品，对浅色和鲜艳颜色的橡胶制品，就不宜使用了。

在轮胎工业中，再生胶主要用于制造垫带。外胎的某些胶料，例如钢丝圈胶、三角胶条和封口胶条等可以使用再生胶。小规格的乘用车胎帘布层胶、胎侧胶及胎面底层胶等亦可适量使用。

再生胶大量用于制作橡胶胶板。例如汽车上的地板胶垫和房屋内的橡胶地毯等消耗了大量的再生胶。由于再生胶通常是黑色的，因此不适于制造浅色或要求鲜艳颜色的橡胶板。对于这种场合，可以用再生胶胶料制造垫板的底基，然后再覆盖上适当的鲜艳外皮胶而制得符合要求的制品。

各种工业制品方面，例如胶管、胶带和各种压出制品和模型制品中，再生胶的消耗量也相当大。此外，许多汽车用橡胶零件，如硬质胶电池容器、胶板、胶垫和橡皮管等，也都可用再生胶制造。

总之，对于力学性能的强度方面指标，如抗张强度、抗撕裂强度和耐磨性能要求不很高的场合，均可用再生胶制造。在胶料中是全部使用再生胶还是部分使用再生胶，则决定于橡胶制品的最终用途。一般说来，全部使用再生胶的情况是很少的，只要加入少量的新生胶就能改善工艺性能和物理力学性能。因此在实际制订配方时，大多数再生胶胶料都含有少量的生胶。除了丁基橡胶之外，再生胶与各种不同的生胶都能相容，应用起来不会有什么困难。

编写：谢邦互（四川大学）
龚　关（四川大学）

第6章　橡胶助剂

橡胶制品的生产，除使用各种橡胶原料外，还需使用多种化学物质，这些物质称为橡胶助剂也称为配合剂。橡胶助剂的主要作用包括改善橡胶的加工工艺性能和改善材料的各种使用性能，也可以是对橡胶产品的制造起到降低生产成本，提高生产效率等作用。可以说橡胶制品的生产，都离不开配合剂的使用。配合剂的品种非常多，橡胶工业常用配合剂的种类主要有硫化剂、促进剂、活性剂、防焦剂、抗氧剂、增塑剂、填充剂、着色剂等。

1　硫化助剂

1.1　硫化剂

1.1.1　硫黄

硫黄是淡黄色结晶固体，不溶于水，易溶于二硫化碳、氯化硫，微溶于乙醇和苯。在自由状态下能生成耐温性不同的结晶型和无定形两种同素异构体。其中，结晶型又分为斜方硫（α）、单斜硫（β）等。无定形又分为液状硫（λ）、粘性硫（μ）以及能溶于二硫化碳的无定形（δ）与溶于二硫化碳的固体硫（γ）。

$$S(\alpha)\xrightarrow{94.5℃}S(\beta)\xrightarrow{120℃}S(\lambda)\xrightarrow{160℃}S(\mu)\xrightarrow{444.6℃}S(\delta)\xrightarrow{1\,000℃}S_2(\text{气态})$$

将硫铁矿煅烧、快速冷却熔融即可得到块状硫黄，再经过粉碎、筛选即得硫黄粉。将硫黄粉加热到沸腾状态，倒入冷水中，得到透明无定形硫黄，或叫不溶性硫黄。无定形硫黄在贮存时也可转变为斜方硫。将普通硫黄在胶体磨中研磨得到胶体硫黄，特别适合透明乳胶制品的生产。用稀酸分解碱金属或碱土金属的多硫化物，或用强酸分解硫代硫酸钠，得到纯度高、易分散、粒径小的沉淀硫黄，适合薄制品的生产。

硫黄的各种结晶变体在性能上的差异是由于晶体的结构不同引起的。元素硫的分子是稳定的八元环，环中 S—S 键的平均键能为 243～260 kJ/mol。工业硫黄的技术规格见表4.6-1。不同温度下硫黄在各种橡胶的溶解度见表4.6-2。

表4.6-1　工业硫黄的技术规格

项目	含量/%	项目	含量/%
硫黄　≥	99.9	砷	无
灰分　≤	0.05	水分　≤	0.05
有机物质　≤	0.06	换算成 H_2SO_4 的酸度　≤	0.05

表4.6-2　不同温度下硫黄在各种橡胶的溶解度

橡　胶	溶解度/g·（100 g橡胶）$^{-1}$			
	25℃	40℃	50℃	80℃
天然橡胶	1.3	1.55～2.0	3.3	5.1
含23%苯乙烯的丁苯橡胶	1.0	1.8	3.4	6.1
含25%丙烯腈的丁腈橡胶	0.4	0.8	1.5	3.0
含39%丙烯腈的丁腈橡胶	0.3	0.5	1.1	2.1
丁基橡胶	—	0.06	0.8	1.7
乙丙橡胶	—	0.5	0.9	2.0

（续表4.6-2）

1.1.2　硒、碲

硒和碲是硫的同族元素。硒有二种结晶形态与一种无定形态，为红色或灰色粉末。灰色六方晶体硒最稳定，相对密度4.81。红色无定形硒的相对密度4.27。碲的相对密度为6.26。硒和碲在自然界存在量少，价格昂贵。作为硫化剂，硒和碲一般不单独使用，而是与秋兰姆等并用，可以缩短硫化时间，提高制品的定伸应力、扯断强力和耐磨性。

1.1.3　含硫化合物

二硫化吗啡啉和秋兰姆等含硫化合物，在一定的温度下热分解，释放出硫黄，因而可用作硫化剂。秋兰姆二硫化物和四硫化物在高于120℃温度下分解成游离基，与橡胶分子链上的双键或 α-次甲基相互作用，生成碳-碳交联键。秋兰姆硫化物的硫化温度为130～160℃。秋兰姆一硫化物不能用于无硫硫化。秋兰姆二硫化物和四硫化物的用量为2.5%～3.5%。噻唑类和次磺酰胺类促进剂能活化秋兰姆化合物的硫化作用。秋兰姆无硫硫化制得的硫化胶有很高的耐热性和耐热老化性能。与硫黄硫化胶相比，秋兰姆无硫硫化胶的定伸强度、强度及动态性能都较低。由秋兰姆二硫化物（2%～3%）和少量硫黄（0.5%）并用制得的硫化胶，其性能接近于无硫硫化胶。秋兰姆二硫化物硫化体系中添加少量硫黄，能加快硫化过程，并提高硫化胶的定伸强度。秋兰姆二硫化物和四硫化物的无硫硫化用于制造耐热橡胶。秋兰姆硫化体系与铜接触下硫化时不会生成硫化铜，因此，适合生产与铜接触的橡胶制品（如电缆）。

（1）二硫化吗啡啉（DTDM）

$$O\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle N-S-S-N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle O$$

灰色粉末，熔点122℃，相对密度1.32～1.38，溶于苯、四氯化碳等。有效硫含量29%。与噻唑类、秋兰姆类促进剂配合使用，硫化制品具有优异的耐热老化性能。用量一般为1.0～2.5份。

（2）四硫化双五次甲基秋兰姆（DPTT）

$$H_2C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-(S)_4-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$$

黄色粉末，无味、无毒，相对密度1.41～1.50，熔点110℃，溶于二硫化碳、氯仿、四氯化碳等，部分溶解于苯和丙酮，不溶于水。有效硫含量25%。用量为0.6%～2.0%。

（3）二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）

$$(H_3C)_2N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N(CH_3)_2$$

白色粉末，无臭、无味、无毒，相对密度1.29，熔点135～148℃。加热至100℃，析出游离硫，有效硫含量13.3%。

其他的含硫化合物还有：

$$(H_5C_2)_2N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$$

二硫化四乙基秋兰姆（TETD），

$$(H_9C_4)_2N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N(C_4H_9)_2$$

二硫化四丁基秋兰姆，

$$(C_6H_5)(H_3C)N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N(C_6H_5)(CH_3)$$

二硫化二甲基二苯基秋兰姆，

$$(H_3C)_2N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-(S)_4-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N(CH_3)_2$$

四硫化四甲基秋兰姆（TMTT）等。

1.1.4 有机过氧化物

有机过氧化物主要用于不含双键的橡胶（硅橡胶、氟橡胶和乙丙橡胶等）的硫化。近年来，为了改善一些医用乳胶制品的抗氧老化性能以及减少残留配合剂的过敏和致癌作用，先后开展了过氧化物硫化体系硫化天然橡胶胶乳，以制备医用乳胶制品的研究。在大约100℃温度左右，过氧化物比较稳定；在130℃以上，即分解形成自由基，从橡胶分子链上脱除氢，脱氢的大分子相互作用而生成碳-碳交联键。当橡胶链中有双键时，过氧化物自由基主要与双键加成或脱除α-次甲基上的氢。无论哪种情况都生成大分子自由基，然后再生成交联键。根据橡胶的性质和过氧化物类型，过氧化物用量在0.5～10质量份。由于采用过氧化物硫化主要形成耐热性能较好的碳-碳交联键，因而制品具有良好的耐热和耐热老化性能。将过氧化物与硫黄配合使用，所形成的交联键除碳-碳交联键外，还有单硫键、双硫键和多硫键，从而提高了硫化胶的强度和弹性，但其耐热老化性能有所降低。常用的过氧化物硫化剂有二叔丁基过氧化物、二异丙苯基过氧化物和过氧化苯甲酰等。

（1）二叔丁基过氧化物（DTBP）

$$H_3C-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-CH_3$$

无色液体，沸点111℃，易爆。硫化温度为140～170℃。二叔丁基过氧化物的挥发性高，不能进行常压硫化。硫化胶具有优良的耐老化性能，加入氧化锌，能改善硫化胶的力学性能。二叔丁基过氧化物对硫化不饱和度小的橡胶，例如乙烯基硅橡胶最有效。

（2）过氧化二异丙苯（DCP）

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-C_6H_5$$

白色透明结晶，熔点39～42℃。相对密度1.08，不溶于水，溶于乙醇、丙酮、苯等。为避免结团，一般将它与碳酸钙或增塑剂混合。过氧化二异丙苯的硫化温度为135～260℃。硫化胶有不愉快的气味。它可用于硫化硅橡胶，聚氨酯橡胶、乙丙橡胶、氟橡胶以及不饱和橡胶。

（3）过氧化苯甲酰（BPO）

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$$

白色结晶粉末，熔点104℃，在113℃时爆炸。工业品一般含50%的稀释剂（一般是增塑剂）。过氧化苯甲酰会引起胶料焦烧。硫化温度为100～300℃。主要用于硫化硅橡胶。

其他过氧化物硫化剂还有：

$$H_3C-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-CH_3$$

1，4-双叔丁基过氧异丙基苯

$$H_3C-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-CH_3$$

1，3-双（2-叔丁基过氧基异丙基）苯等。

1.1.5 其他硫化剂

各种酚醛树脂、重氮化合物、六氯乙烷（CCl_3-CCl_3）、硫脲、二苯并噻唑二硫化物、芳族二亚硝基化合物、二硫醇、一些多卤素化合物（如六氯对二甲苯）、对苯醌二肟等也用于橡胶硫化。但主要应用于合成橡胶，很少用于天然橡胶。

此外，包括天然橡胶在内的大多数橡胶可以采用辐射技术进行硫化。橡胶在高能电离射线作用下发生电离，形成游离基和离子——自由基，它们相互作用而引起一系列的化学反应，如裂解、环化、异构化、析出气体产物等，并生成类似过氧化物硫化时的碳－碳交联键，制得耐热的硫化胶。

辐射硫化不需加热，也不使用硫化剂。但在胶料中要加入填充剂、增塑剂和抗氧剂，以获得工艺性能和使用性能好的硫化胶。为了提高辐射硫化效果，在胶料中加入能降低辐射剂量、促进自由基生成的敏化剂，如变价金属的氧化物或盐、脂肪族多卤代化合物、丙烯酸酯、双马来酰亚胺等。辐射硫化对饱和橡胶（氟橡胶，硅橡胶，二元乙丙橡胶）的硫化最有效。

1.2 硫化促进剂

促进剂指加在橡胶混合胶料中，能缩短胶料硫化时间和提高硫化胶力学性能的物质。早期使用的促进剂主要有氧化锌、氧化铅等无机类促进剂，现在主要采用有二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆硫化物、噻唑类等有机促进剂。有机促进剂的使用使橡胶硫化过程起了很大变化。有机促进剂能显著缩短



硫化时间，提高硫化胶的各项技术指标，改善橡胶制品的耐老化性，从而能够制造质量均一的实心制品。表 4.6-3 说明了无机促进剂和有机促进剂对天然橡胶硫化胶力学性能的影响。硫化时间对硫化胶力学性能的影响参见表 4.6-4。对一种橡胶是硫化促进剂的物质，对另一种橡胶可能完全没有促进效果，而是产生其他作用。例如，二苯并噻唑二硫化物是天然橡胶和丁苯橡胶的硫化促进剂，但对于氯丁橡胶而言，主要用作增塑剂和防焦剂。碱土金属氧化物如氧化镁、氧化铅、氧化锌、氧化镉等，早期是用作天然橡胶的促进剂，现在主要用作活性剂。此外，秋兰姆多硫化物既是促进剂又是硫化剂。

有机促进剂类型较多，目前已开发出几百种促进剂，其中有许多促进剂的作用实质上是完全相同的。但是，实际上采用的促进剂并不多，应用得最广泛的硫化促进剂可分为下列几类：二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆硫化物、噻唑类、次磺酰胺、胍类、醛胺缩合产物、黄原酸盐、硫脲衍生物等。

表 4.6-3　采用无机和有机促进剂制造的天然橡胶硫化胶的力学性能

配合剂	胶料组分/质量份			
	1	2	3	4
烟片	100	100	100	100
硫黄	9	9	6	3
氧化镁		5		
氧化铅			10	
氧化锌				5
硬脂酸				1
硫醇基苯并噻唑				0.7

表 4.6-4　硫化胶的力学性能

151℃下的硫化时间/min	1		2		3		4	
	扯断强度/MPa	扯断伸长率/%	扯断强度/MPa	扯断伸长率/%	扯断强度/MPa	扯断伸长率/%	扯断强度/MPa	扯断伸长率/%
10	0.9	1 085	7.8	920	18.6	890	21.0	920
30	4.2	1 065	16.1	900	17.0	890	27.6	840
60	10.2	1 020	5.8	545	15.2	875	23.0	820
120	2.0	420	—	—	13.6	830	21.0	840

1.2.1　二硫代氨基甲酸盐

二硫代氨基甲酸盐是如下通式的二硫代氨基甲酸的各种衍生物：

$$\left[\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>N-\overset{\displaystyle S}{\underset{}{\overset{\|}{C}}}-S-\right]_n Me$$

式中，R_1 和 R_2 为烃基（烷基，环烷基，芳基）；Me 为金属或铵。

二硫代氨基甲酸盐一般是在氢氧化钠或有机碱存在下，由二硫化碳与相应的仲胺缩合而得，溶于水的二硫代氨基甲酸钠盐与某些金属盐作用，便生成相应的二硫代氨甲酸盐。

所有二硫代氨基甲酸盐都是超速促进剂，活性高，胶料的硫化速度很快，易焦烧。如果在高于 115～125℃温度下硫化，所得硫化胶易返原。因此，必须配合使用金属氧化物和脂肪酸等活性剂。二硫代氨基甲酸盐硫化时生成含硫原子数不同的交联键，硫化胶有良好的力学性能。二硫代氨基甲酸钠、二硫代氨基甲酸哌啶和二硫代氨基甲酸二甲铵都溶于水，因此更加适合浸渍类乳胶制品的生产。

二硫化氨基甲酸锌氮原子上的烃基长度增长，有助于延长胶料的焦烧时间，并使硫化过程出现较宽的硫化平坦期。由于促进剂在胶料中有良好的溶解性，一般不会析出而产生喷霜现象。用二硫代氨基甲酸盐硫化时，不会污染制品，也不会产生怪味。二丁基二硫代氨基甲酸锌和乙基苯基二硫代氨基甲酸锌无毒，适合食品容器的橡胶制品生产。含二硫代氨基甲酸锌的硫化胶有很高的耐热老化性能。二硫代氨基甲酸锌在胶料中的含量为 0.1%～1.5%。

（1）二甲基二硫代氨基甲酸钠（SMC）

$$(H_3C)_2N-\overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-S-Na$$

白色片状结晶，熔点 110℃，溶于水，常与噻唑类促进剂并用。对制品无污染。用量 0.6%～1.5%。

（2）二丁基二硫代氨基甲酸钠（促进剂 TP）

$$(H_9C_4)_2N-\overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-S-Na$$

橙黄色透明液体，有臭味，相对密度 1.09，含量 40%，溶于水。难结晶，一般以 40% 的水溶液出售。油状物对制品的老化性能有影响，含量不得高于 1%，但用水稀释时，油状物可被分离。有氧化锌存在时，形成锌盐。制品的耐老化性能差，一般与秋兰姆、噻唑类促进剂配合使用。

（3）二乙基二硫代氨基甲酸锌（促进剂 EZ、ZDC）

$$\left[(H_5C_2)_2N-\overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-S-\right]_2 Zn$$

白色粉末，相对密度 1.48，熔点 171℃。促进效果比 PZ 稍强，硫化曲线平坦。

（4）乙基苯基二硫代氨基甲酸锌（促进剂 PX）

$$\left[(C_6H_5)(H_5C_2)N-\overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-S-\right]_2 Zn$$

白色至黄白色粉末。相对密度 1.46，熔点 200℃。易溶于氯仿、二氯甲烷等，不溶于丙酮、乙醇和水。无毒、无味，适合于医疗用品和接触食品的橡胶制品的生产。

（5）五次甲基二硫代氨基甲酸锌（促进剂 ZP）

$$\left[H_2C\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}N-\overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-S-\right]_2 Zn$$

白色至黄白色粉末。相对密度1.6，熔点225～235℃。不溶于有机溶剂和水。需要配合氧化锌使用，常与噻唑类配合使用。不污染制品。

(6) 五次甲基二硫代氨基甲酸钾（促进剂87）

$$H_2C{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-K$$

琥珀色液体，无臭、无毒，相对密度1.19，一般以45%的水溶液出售。

(7) 二乙基二硫代氨基甲酸二乙铵

$$\left[{}^{H_5C_2}_{H_5C_2}{>}N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S\right]^{-}\left[H_2N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}\right]^{+}$$

白色结晶粉末。相对密度1.1～1.2，熔点80℃。属于铵盐水溶性二硫代氨基甲酸盐类促进剂最简单的一种。

除二硫代氨基甲酸钠和二硫化氨基甲酸锌外，还有二硫代氨基甲酸的铋、铅、镉、镍和钴盐。与锌盐相比，二硫化氨基甲酸铜和二硫代氨基甲酸铋的活性较高，而二硫代氨基甲酸镉和二硫代氨基甲酸铅的活性较低。二硫代氨基甲酸镍和二硫代氨基甲酸钴的促进效果很差，但作为防护橡胶光老化的抗氧剂，其效应却很高。

各种二硫代氨基甲酸盐在胶料以及乳胶中有相互活化作用。胍类能强烈地活化二硫代氨基甲酸盐，秋兰姆硫化物和噻唑二硫化物会稍许减慢其硫化作用。在用量为0.1%～0.8%时，二硫代氨基甲酸盐可用来提高快速硫化合成橡胶胶料的促进剂体系的硫化活性，这些胶料可用连续硫化方法生产制品。

1.2.2　秋兰姆硫化物

秋兰姆硫化物是有如下结构通式的硫化促进剂：

$${}^{R_1}_{R_2}{>}N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S_n-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N{<}^{R_1}_{R_2}$$

式中，R_1和R_2为烃基；$n=1,2,4$，分别代表秋兰姆一硫化物，秋兰姆二硫化物和秋兰姆四硫化物。

秋兰姆类促进剂是天然橡胶常用的硫化促进剂，秋兰姆硫化物溶于橡胶，在橡胶中分散良好。所有秋兰姆类促进剂都是活性很高的超速促进剂，因此，含秋兰姆硫化物的胶料在加工时易焦烧，但焦烧时间比二硫代氨基甲酸盐的长。含秋兰姆一硫化物胶料的焦烧时间比含秋兰姆二硫化物和四硫化物的长。秋兰姆配合硫黄硫化体系没有硫化诱导期，并且硫化速率很快。硫化温度低于140℃时，有很宽的硫化平坦期，必须配合使用氧化锌和氧化镉等活性剂。但其他氧化物对秋兰姆硫化物不起活化作用。秋兰姆硫化物与硫黄并用时，秋兰姆的用量为0.3%～1.5%，在硫化胶中形成不同硫原子数的交联键，并且以单硫键为主。因此，硫化胶具有优良的力学性能和耐热老化性能。秋兰姆硫化物适合任何硫化介质，不污染橡胶制品也不会产生怪味，所以适合于食品工业用制品和医用制品的生产。秋兰姆硫化物可用于快速硫化硬质胶。二硫代氨基甲酸盐和胍类促进剂对秋兰姆促进剂有活化作用，而二苯并噻唑二硫化物能减慢秋兰姆硫化物的硫化作用。添加少量秋兰姆硫化物可以活化硫醇基苯并噻唑促进剂。

(1) 一硫化四甲基秋兰姆（促进剂TMTM）

$${}^{H_3C}_{H_3C}{>}N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

黄色或浅黄色粉末，无味、无毒，相对密度1.37～1.40，熔点100℃。溶于苯、丙酮，不溶于水、汽油，不污染制品。

(2) 二硫化四甲基秋兰姆（促进剂TMTD）

见硫化剂。

(3) 四硫化四甲基秋兰姆（促进剂TMTT）

$${}^{H_3C}_{H_3C}{>}N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-(S)_4-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

黄色粉末，无臭、无毒、无味，熔点90℃，作用与促进剂TMTD相似。由于加热后释放出的游离硫较多，常用作无硫硫化体系的硫化剂，制备耐热制品。

(4) 四硫化双五次甲基秋兰姆（DPTT）

（见硫化剂）

(5) 二硫化四乙基秋兰姆（促进剂TETD）

$${}^{H_5C_2}_{H_5C_2}{>}N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}$$

白色粉末，无臭、无味、无毒，相对密度1.17，超速促进剂。加热至100℃释放出有效硫（11%），也用作硫化剂。不易喷霜，沉淀少，制品具有优异的耐热老化性能。

其他秋兰姆硫化物还有：

$$H_2C{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH_2$$

二硫化双五次甲基秋兰姆（PTD），

$$H_2C{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-(S)_6-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH_2$$

六硫化双五次甲基秋兰姆（DPTH），

$${}^{C_6H_5}_{H_3C}{>}N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N{<}^{C_6H_5}_{CH_3}$$

二硫化二甲基二苯基秋兰姆（J），

$${}^{C_6H_5}_{H_5C_2}{>}N-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-N{<}^{C_6H_5}_{C_2H_5}$$

二硫化二乙基二苯基秋兰姆（TE）等。

1.2.3 噻唑类促进剂

噻唑类促进剂是最广泛应用的橡胶硫化有机促进剂类型之一。最常见的基团为：

N S —SH

噻唑类促进剂的硫化温度为135～160℃，有较宽的硫化平坦期。用噻唑类促进剂时一定要有硫化活性剂。采用噻唑类促进剂得到的硫化胶含有不同硫原子数的交联键。硫化胶具有较高的扯断强力和较低的定伸应力，以及良好的耐热老化性能。噻唑类促进剂不污染橡胶制品。由于噻唑类促进剂有苦味，所以不能用于生产接触食品的橡胶制品。噻唑类促进剂的用量为0.7%～2.5%，但同时硫黄用量应提高到1.5%～3%。

噻唑类促进剂能被碱性促进剂强烈活化，而且具有明显的相互活化效应。特别是二苯并噻唑二硫化物与二苯胍并用体系，广泛应用于各种橡胶制品生产中。噻唑类促进剂常与秋兰姆类促进剂、噻唑类促进剂，以及二硫代氨基甲酸盐并用。硫醇基苯并噻唑锌盐则广泛用于生产乳胶海绵。噻唑类促进剂的硫化活性随其组成而异。其中硫醇基苯并噻唑（促进剂M）硫化起步很快，几乎没有诱导期，硫化速率也很快。尽管二苯并噻唑二硫化物（促进剂DM）的硫化诱导期也很短，但它属于中等活性的硫化促进剂，很少引起焦烧。

（1）二硫代二苯并噻唑（促进剂DM）

N S C—S—S—C N S

黄色粉末，味苦、无毒，相对密度1.5，熔点155℃，溶于苯、四氯化碳、氯仿，不溶于水。

（2）2-硫醇基苯并噻唑（促进剂M）

N S C—SH

黄色粉末，味苦、无毒，相对密度1.41，熔点173℃，溶于苯、四氯化碳、氯仿，不溶于水。

（3）2-硫醇基苯并噻唑锌盐（促进剂MZ）

$[$ N S C—S $]_2$Zn

淡黄色粉末，相对密度1.63，熔点150～200℃。不污染，不易焦烧，一般用量0.5%～1.5%。还可用作胶乳的热敏剂。

其他噻唑类促进剂还有：

N S C—S—Na

2-硫醇基苯并噻唑钠盐（GNA），

N S C—S— NO_2 —NO_2

2-（2，4-二硝基苯基硫代）苯并噻唑（促进剂DBM），

$CH_2—N(C_2H_5)_2$ N S C=S

1-（*N*，*N*-二乙基氨甲基）-2-苯并噻唑基硫酮，

$H_2C—N$ H_2C C—SH S

2-硫醇基噻唑啉，

N S C—S—CH_2—NH—C(=O)—NH—CH_2—S—C N S

1，3-双（2-苯并噻唑基硫醇甲基）脲等。

1.2.4 次磺酰胺

一般由促进剂M与相应的胺相互作用，再将其盐氧化而得：

N S —S R_1 R_2

次磺酰胺类促进剂具有较长的硫化诱导期，而且硫化速率很高，诱导期的长短与促进剂的类型有关，并按下列顺序增加：促进剂AZ＜促进剂CZ＜N-糠叉-2-苯并噻唑次磺酰胺＜促进剂NOBS。由于次磺酰胺类促进剂的诱导期长，所以混合胶料在较高的加工温度（160℃）下，也具有较长的焦烧时间，并且有很宽的硫化平坦期。次磺酰胺属于高活性促进剂，必须与氧化锌、氧化镉、氧化钙、硬脂酸等活性剂合并使用。硫化胶含有硫原子数不同的多硫交联键，具有较高的定伸应力、扯断强度和弹性等力学性能，以及良好的耐老化性能。多层橡胶制品中各层硫化胶之间的结合强度高。次磺酰胺一般不会造成污染。但是次磺酰胺促进剂有苦味，不适合制造接触食品的橡胶制品。硫化体系中，硫黄用量为1.5%～3.0%，次磺酰胺促进剂用量为0.5%～1.5%。次磺酰胺广泛应用于模压硫化及蒸气介质中硫化，但不能用于空气硫化。

（1）*N*-环已基-2-苯并噻唑次磺酰胺（促进剂CZ）

N S C—S—NH—（环己基）

浅白色至浅绿色颗粒，熔点103℃，相对密度1.27～1.30。

（2）*N*-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺（促进剂NOBS）

N S C—S—N $CH_2—CH_2$ $CH_2—CH_2$ O

乳白色或黄色颗粒，熔点90℃，相对密度1.34～1.40。

（3）*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺（促进剂NS）

N S C—S—NH—$C(CH_3)_3$



浅黄棕色粉末，熔点105℃，相对密度1.29。

（4）*N*，*N*-二乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺（促进剂AZ）

油状红棕色液体，相对密度1.14～1.17。

（5）2-（4-吗啉基二硫代）苯并噻唑（促进剂MDB）

浅黄粉末，熔点125℃，相对密度1.51。

其他次磺酰胺类促进剂还有：

N，*N*-双（2-苯并噻唑硫代）环己胺，

N，*N*-二环已基-2-苯并噻唑次磺酰胺（促进剂DZ），

N，*N*-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺（促进剂DIBS）等。

1.2.5 胍类促进剂

胍类促进剂是在硫酸铜存在下由氨与相应的硫脲衍生物反应而得到的亚胺脲衍生物。胍类促进剂具有碱性，是中等活性的硫化促进剂。因此，以胍类促进剂为主的胶料在混炼及加工时不易焦烧。胍类促进剂硫化温度为140～160℃，没有明显的硫化平坦期。进一步延长硫化时间，扯断强度升高，但扯断伸长率下降。由于氧化锌能使胍类促进剂活化，而脂肪酸反而使胍类促进剂硫化速率减慢，因此，胍类促进剂主要与氧化锌等活性剂配合使用。

采用胍类促进剂（如促进剂D）制得的硫化胶结构主要是多硫键，具有较高的定伸应力和扯断强度，但热老化性能较差。胍类促进剂会污染制品，不能用于制造色泽鲜艳的制品。用促进剂D和二-邻-甲苯胍制造的硫化胶有苦味和特殊气味，但在贮存过程会逐渐减少。

胍类促进剂（用量2%～4%）与硫黄（用量2%～3%）配合使用，适合制造厚壁橡胶制品，可在蒸气介质和模型中硫化。由于胍类促进剂具有碱性，能有效地活化二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆硫化物、噻唑类和次磺酰胺类促进剂，因此，一般与这些促进剂配合使用，以生产各种橡胶制品。

（1）二苯胍（促进剂D）

白色粉末，有苦味，无毒，相对密度1.13～1.19，熔点144℃。溶于苯和乙醇，不溶于水。

（2）二邻甲苯基胍（促进剂DOTG）

白色粉末，有苦味，相对密度1.10～1.22，熔点168～175℃。活性与促进剂D相当。易分散，制品具有较高的定伸应力，但耐老化性能差。

（3）苯二甲酸二苯胍（促进剂DPGP）

白色粉末，无毒，相对密度1.23，熔点178℃。溶于苯和乙醇，不溶于水。主要用作噻唑类促进剂的活性剂。

其他胍类促进剂还有：

三苯胍（促进剂TPG），

苯基邻甲苯基胍（促进剂POTG），

邻甲苯基二胍（BG）等。

1.2.6 黄原酸盐类促进剂

黄原酸盐类促进剂是在碱存在下由二硫化碳与醇作用而制得，属于超速促进剂，在室温下就能够使胶料硫化。因此，黄原酸盐类促进剂主要用于制造“自硫化”胶浆。胺类、醛胺缩合物和胍类促进剂都能使这种促进剂活化。黄原酸盐类促进剂有特殊的恶臭，贮存期间易分解。

（1）异丙基黄原酸锌（促进剂ZIP）

白色至淡黄色粉末，相对密度1.55，熔点约110℃，贮存时缓慢分解。不溶于水，微溶于苯和乙醇。主要用于配置室温硫化胶浆。

（2）丁基黄原酸锌（促进剂ZBX）

白色粉末，相对密度1.40～1.56，熔点约110℃，贮存时缓慢分解，须在10℃以下贮存。活性与促进剂ZIP相当。

（3）异丙基黄原酸钠（促进剂 SIP）

$$\begin{matrix}H_3C\diagdown\\ \quad CH-O-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-Na\\ H_3C\diagup\end{matrix}$$

白色至淡黄色结晶，有臭味，无毒，相对密度 1.10，熔点约 126℃，贮存时缓慢分解。溶于水，微溶于苯和乙醇。可室温硫化。

其他黄原酸盐类促进剂还有：

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown & & CH_3\\ \quad CH-O-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-O-CH & \\ CH_3\diagup & & CH_3\end{matrix}$$

二硫化二异丙基黄原酸酯（DIP），

$$CH_3(CH_2)_3-O-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-K$$

正丁基黄原酸钾（KBX），

$$\left[H_5C_2-O-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-S-\right]_2Zn$$

乙基黄原酸锌（ZEX）等。

1.2.7 醛胺类促进剂

醛胺类促进剂是由脂肪族醛与芳族胺或脂肪族胺缩合而成的一类促进剂，大部分由苯胺或其同系物与脂肪醛（如甲醛、乙醛、丁醛、庚醛等）按不同的比例缩合而成。胺与醛的比例对所合成促进剂活性有很大影响。当胺与醛等摩尔比缩合时，制得的促进剂活性低；随着醛的摩尔比增加，制得的促进剂活性也相应增大。此外，随着醛分子量的增大（到庚醛），缩合物的活性也随之增大，庚醛和苯胺的缩合物已是超促进剂。

由于醛与胺缩合时，一摩尔胺可能与不同摩尔数的醛缩合，因此，醛胺类促进剂通常含有不同化学成分的缩合产物，而组成不均一，必然导致工艺性能差。另外，在缩合物中始终含有微量的游离苯胺，使用时应考虑苯胺的影响。

醛胺类促进剂呈碱性，能有效地活化二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆硫化物和噻唑类促进剂。醛胺类促进剂属中等活性的促进剂，硫化胶具有良好的耐热老化性能，以及较高的定伸应力和扯断强度。醛胺类促进剂特别适合于采用含有大量再生胶和高填充剂的胶料制造硬质耐热橡胶。由于在光照下引起硫化胶变黑，因此醛胺类促进剂不适于制造有色橡胶制品。

（1）乙醛苯胺缩合物

$$\left[C_6H_5-N{=}CH-CH_3\right]_n$$

深棕色黏稠液体，中等活性的促进剂，不会引起胶料的早期硫化。用量不大于 5%，相应的硫黄用量为 3%。

（2）正丁醛苯胺缩合物（促进剂 808）

$$\left[C_6H_5-N{=}CH-CH_2-CH_2-CH_3\right]_n$$

赤褐色半透明液体，有臭味，无毒，相对密度 0.95，污染制品。硫化范围较宽，秋兰姆类、胍类、噻唑类促进剂能提高其活性，制品具有优异的耐老化性能和力学性能。

（3）三乙基三次甲基三胺缩合物

$(C_2H_5N{=}CH_2)_3$

深褐色黏稠液体，有氨味，无毒，相对密度 1.10。秋兰姆类、胍类、噻唑类促进剂能提高其活性，适合乳胶制品的硫化。

（4）六次甲基四胺（促进剂 H，又叫乌洛托品）

$$(CH_2)_6N_4$$

白色结晶，有甜味，有潮解性，263℃升华，不污染制品。氧化锌能提高其活性。

其他醛胺类促进剂还有：

$$\left[C_6H_5-N{=}CH-\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}{=}CH-C_3H_7\right]_n$$

α-乙基-β-丙基丙烯醛苯胺缩合物（促进剂 576），

$$NH_2-\underset{}{\overset{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{CH}{\|}}}{\overset{CH}{|}}}{CH}-NH-\overset{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{CH}{\|}}}{\overset{CH}{|}}{CH}-NH-\overset{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{CH}{\|}}}{\overset{CH}{|}}{CH}-NH_2$$

三亚丁烯基四胺，

$$\left[H_3C-C_6H_4-N{=}CH_2\right]_n$$

甲醛对甲苯胺缩合物，

$$H_2N-\left[(CH_2)_2-NH\right]_n-(CH_2)_2-NH_2$$

多亚乙基多胺等。

1.2.8 硫脲衍生物

硫脲衍生物由相应胺的盐酸盐与二硫化碳（或碘化铵）相互作用而得。最常用的这类促进剂是亚乙基硫脲，它由乙二胺与二硫化碳缩合，再将缩合产物加热而得

$$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2\xrightarrow{CS_2}H_2N-CH_2-CH_2-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH\longrightarrow\begin{matrix}CH_2-NH\diagdown\\ |\qquad\quad C{=}S\\ CH_2-NH\diagup\end{matrix}$$

硫脲衍生物可用于天然橡胶及其他烃类不饱和橡胶的胶料中。它们能活化二硫代氨基甲酸盐、噻唑类、秋兰姆硫化

物及次磺酰胺类促进剂。主要缺点是分散性差，胶料易焦烧，并且硫化速率慢。

(1) *N*，*N'*-二异丙基硫脲（促进剂 DPTU）

$$(H_3C)_2CH—NH—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—NH—CH(CH_3)_2$$

白色结晶粉末，熔点140℃，易溶于乙醇，微溶于水。常用作秋兰姆类（作为硫化剂）的促进剂。

(2) *N*，*N'*-二苯基硫脲（促进剂 CA）

$$C_6H_5—NH—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—NH—C_6H_5$$

白色结晶粉末，熔点154℃，相对密度1.26～1.32，易溶于乙醇，不溶于水，易污染。

(3) *N*，*N'*-二乙基硫脲（促进剂 DETU）

$$H_5C_2—NH—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—NH—C_2H_5$$

白色结晶粉末，熔点78℃，相对密度1.10，易溶于乙醇，微溶于水。

(4) *N*，*N'*-二丁基硫脲（促进剂 DBTU）

$$CH_3(CH_2)_3—NH—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—NH—(CH_2)_3CH_3$$

白色结晶粉末，熔点65℃，相对密度1.06，易溶于乙醇，微溶于水。

其他硫脲衍生物还有：

$$(o\text{-}CH_3C_6H_4)—NH—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—NH—(o\text{-}C_6H_4CH_3)$$

N，*N'*-二邻甲苯基硫脲（促进剂 DOTU），

$$(C_4H_3O)—CH_2—NH—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—NH—CH_2—(C_4H_3O)$$

N，*N'*-二糠基硫脲（促进剂 DFTU），

$$(H_3C)_2N—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—N(CH_3)_2$$

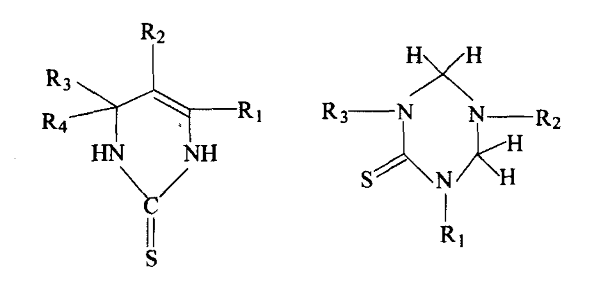
四甲基硫脲（促进剂 NA-101），

$$(H_5C_2)(H)N—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—N(CH_3)_2$$

N，*N'*-二甲基-*N'*-乙基硫脲（促进剂 B）等。

1.2.9 其他类硫化促进剂

此外，烷基（或芳基）取代的四氢嘧啶硫酮，三嗪硫酮等也可用作不饱和烃橡胶及氯丁橡胶的硫化促进剂。其通式分别为：



1.3 硫化活性剂

活性剂又称为助促进剂，凡是能提高促进剂硫化活性的物质都称作活性剂。常用的活性剂有金属氧化物（如氧化锌、氧化铅、氧化镁、氧化锶、氧化镉、氧化钙、氧化铋等）、脂肪酸（如硬脂酸、棕榈酸、油酸等和苯甲酸等）以及有机碱（如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二醇和硬脂酸铵混合物等），以氧化锌和硬脂酸用途最广。

活性剂的效果与橡胶类型、促进剂种类、填充剂种类以及硫化温度等因素有关。不同活性剂对硫化胶交联结构及硫化胶的力学性能和应用性能有不同的影响。常用硫化活性剂主要有以下几种。

1）氧化锌（ZnO） 俗称锌白，是在专用马福炉中燃烧金属锌制得的白色粉末，相对密度5.5～5.6。平均粒径为0.1～0.3 μm，易分散，活性高。氧化锌通过与促进剂反应，形成促进剂的锌盐和硫化锌，使促进剂参与反应。所制得的硫化胶有较高的力学性能。在结合硫量相同的情况下，氧化锌的存在使多硫交联键的硫原子数减少，从而增加了交联键的密度。在橡胶制品生产中使用的氧化锌的技术指标见表4.6-5。

表4.6-5 在橡胶制品生产中使用的氧化锌的技术指标

项目		指标	
氧化锌纯度/%	≥	99.5	99.0
含铅量（换算成氧化铅）/%	≤	0.02	0.30
灼烧减量/%	≤	0.3	0.5
盐酸不溶物/%	≤	0.008	0.015
筛余物（1 600孔/cm²）		无	无

氧化锌既是促进剂的活性剂，又是天然橡胶的补强填充剂，氯丁橡胶和聚硫橡胶的硫化剂，各种橡胶的白色剂和导热填充剂，能降低多次变形下的生热。

在橡胶中的氧化锌用量是：作促进剂的活性剂时加1%～2%，在配有中等活性和迟延作用的促进剂胶料中加5%，作橡胶的导热填充剂时加10%～30%。

2）碳酸锌（$ZnCO_3$） 白色结晶粉末，相对密度4.42。通过热分解产生氧化锌，而产生活化作用。适合透明制品的生产。

3）氧化镁（MgO） 轻质氧化镁为白色疏松粉末，相对密度3.2。

4）氧化镉（CdO） 红棕色粉末，相对密度7.0。可用作高耐热硫化体系的活化剂。

5）硬脂酸（$CH_3(CH_2)_{16}COOH$） 白色或浅黄色颗粒，有脂肪味，无毒，相对密度0.9，pH4～7，不溶于水。既是活性剂，又是增塑剂和软化剂。用量0.5～2.0份。

6）硬脂酸锌（$CH_3(CH_2)_{16}COO—Zn—OOC(CH_2)_{16}CH_3$） 白色粉末，相对密度1.05～1.10。

7）油酸（$CH_3(CH_2)_7CH═CH(CH_2)_7COOH$） 无色或浅黄色油状液体，相对密度0.89～0.90。主要用作胶乳

硫化活性剂。

8）亚油酸（$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH(CH_2)_7COOH$）无色液体，相对密度 0.91。

9）三乙醇胺（$(HOCH_2CH_2)_3N$）无色至褐色黏稠液体，稍有氨味，有毒，相对密度 1.10～1.13，沸点 36℃，25%水溶液的 pH 值为 11.2。常用作胶乳硫化活性剂。

10）三甘醇（$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$）无色透明液体，相对密度 1.121～1.135。

1.4 防焦剂

防焦剂的作用主要是延长混合胶料的硫化诱导期，防止焦烧，提高胶料的操作安全性。要求防焦剂在加工温度下能增加胶料处于流动状态的时间，但不影响硫化速率以及硫化胶的力学性能。一种物质能否用作防焦剂，取决于硫化体系和橡胶的类型。一些有机酸能降低各类促进剂的硫化活性，但是有机酸不仅延长硫化诱导期，也降低了硫化速率。常用的酸性防焦剂有邻苯二甲酸酐、*N*-亚硝基二苯胺、*N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺等。

（1）邻苯二甲酸酐

白色至淡玫瑰色粉末，熔点 130～132℃，相对密度 1.47～1.52。在胶料中易分散，对硫化速率影响很小。邻苯二甲酸酐常用作秋兰姆硫化物和次磺酰胺硫化体系的防焦剂，通过与氧化锌和硬脂酸相互作用，减慢了含硫络合物的生成，从而延长了硫化诱导期。用量 0.5～2.0 份。

（2）*N*-亚硝基二苯胺（防焦剂 NA）

深褐色碎片，熔点 64℃，相对密度 1.24～1.27。防焦效果比邻苯二甲酸酐更有效。常用于次磺酰胺类硫化体系中，用量为 0.5～2.5 份。*N*-亚硝基二苯胺通过捕获胶料加工过程形成的游离基，使硫化诱导期延长。但是 *N*-亚硝基二苯胺加热会分解放出氧化氮，可能生成多孔硫化胶。此外还会引起胶料变色和喷霜。

（3）*N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺（CTP）

浅灰色粉末。是含噻唑类和次磺酰胺类硫化体系的最有效防焦剂之一。通过与硫醇基苯并噻唑结合，使该类促进剂参与硫化反应。同时，在胶料中生成一种具有一定诱导期的有效的促进剂环己基二硫代苯并噻唑。

其他防焦剂还有：

N-三氯甲基硫代邻苯二酰亚胺，

1，3-二氯-5，5-二甲基乙内酰脲，

N-吗啉硫代邻苯二甲酰亚胺，

二苯基硅二醇等。

2 防护助剂

橡胶生胶及其制品在贮存和使用过程中发生龟裂、硬化、发黏等，导致其力学性能和分子结构发生劣变现象称为老化。生胶和硫化胶的老化是有自由基参预的自动催化氧化过程，热、光、辐射、应力应变以及变价金属离子等，都能诱导、活化以及加速老化反应进行。由于老化直接涉及橡胶制品的使用寿命以及使用安全，因此对于老化过程的研究，以及抗氧剂的开发研究，一直是橡胶研究的一个重要领域。对于老化机理仍然不是十分清楚。一般来说，橡胶的老化包括：①在热、热氧作用下的热老化；②机械应力作用下的疲劳老化；③由变价金属活化的老化；④主要是紫外线活化的光老化；⑤臭氧老化；⑥辐射老化。为此，抗氧剂的选择主要依据是否能捕获自由基、延缓自由基引发、终止老化过程的自由基传递、络合或螯合变价金属、吸收紫外线等能力，同时也要考虑抗氧剂对胶料的配合、硫化、使用等方面的影响，用量一般为 0.5%～5%。由于橡胶的老化过程受多种因素的影响，一般包括多种老化反应，抗氧剂的使用一般是多组分（包括紫外线吸收剂、物理防护剂等）配合使用，进行互补。由于紫外线吸收剂、物理防护剂等实际作用与抗氧剂等效，因此，在此统一介绍。

可以采用以下方法研究橡胶生胶及硫化胶的老化过程，以及评价抗氧剂和其他配合剂对橡胶老化过程的影响：①测定橡胶生胶及硫化胶老化过程的吸氧速率、氧化诱导时间；②测定橡胶生胶在高温和常温老化过程中的黏度、塑性保持率、溶液黏度、凝胶级分的变化；③测定硫化胶在老化过程的力学性能的变化；④采用凝胶－溶胶分析方法测定硫化胶在老化过程中的结构变化；⑤测定硫化胶在高温真空或惰性介质中硫化胶的应力松弛速度等。

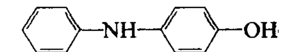
2.1 抗氧剂

按照作用方式的不同，可将抗氧剂分为通过捕获自由基、分解氢过氧化物、吸收光线、钝化变价金属离子，从而延缓链引发反应的预防性抗氧剂和通过与过氧化物自由基结合而终止链增长及转移的功效性抗氧剂。属于预防性抗氧剂的有硫醇硫化物、二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、亚磷酸酯等；属于功效性抗氧剂的有受阻酚类和胺类抗氧剂等。

2.1.1 胺类抗氧剂

用胺作抗氧剂是通过胺基上的氢原子与氢过氧化物分解而生成的橡胶自由基相互作用，形成稳定胺基自由基，从而产生防护效果。一般脂肪族胺不具有防护效果，具有防护效果的胺类抗氧剂主要为芳香族胺。其中芳香族伯胺对橡胶的防护效果比较差，属于强碱，能显著提高噻唑类、秋兰姆硫化物和二硫代氨基甲酸盐等促进剂的活性，容易引起这些胶料的焦烧。芳香族仲胺是最有效的橡胶抗氧剂，对促进剂的活化作用较低，具有很高的防护热老化、臭氧老化和疲劳的作用，能钝化变价金属。

（1）对羟基二苯胺



白色结晶粉末，熔点74℃，对热氧老化、屈挠龟裂、疲劳老化以及天候老化具有良好的防护效果。易分散，不喷霜，有污染和迁移性。常与抗氧剂DNP、4010等并用，一般用量1%。

（2）*N*-苯基-*α*-萘胺（抗氧剂A，也称为抗氧剂甲）

灰色至棕色粉末，熔点64℃，相对密度1.16～1.21，对热氧老化、屈挠龟裂以及天候老化具有良好的防护效果。常与抗氧剂DNP、4010等配合使用。易分散，不喷霜，但有污染和迁移性。一般用量1%～2%。

（3）*N*-苯基-*β*-萘胺（抗氧剂D，也称为抗氧剂丁）

通用型抗氧剂，灰色或浅褐色粉末，无臭，无毒，熔点102℃，相对密度1.24。对热氧老化、屈挠龟裂以及天候老化具有良好的防护效果。与抗氧剂4010NA配合使用，对热氧老化、屈挠龟裂以及臭氧老化具有更加显著的防护效果。易分散，但遇光容易变色。一般用量0.5%～2%。

（4）*N*-环己基-对甲氧基苯胺（抗氧剂CMA）

通用型抗氧剂，对热氧老化、臭氧老化有良好的防护效果。不污染，不变色，一般用量1%。

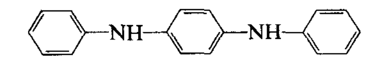
（5）*N*，*N'*-二苯基对苯二胺（抗氧剂H）

深灰色粉末，熔点152℃，相对密度1.20～1.28，通用型抗氧剂，对热氧老化、臭氧老化、光老化、屈挠龟裂以及天候老化具有良好的防护效果，对铜锰有最好的防护效果。但容易喷霜和变色。一般用量0.2%～0.3%。

（6）*N*，*N'*-二-*β*-萘基对苯二胺（抗氧剂DNP）

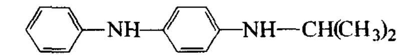
浅灰色粉末，无毒，熔点230℃，相对密度1.25。通用型抗氧剂，对热氧老化、天候老化以及铜锰等变价金属具有优异的防护效果。在水中易分散，适合乳胶制品的生产。与抗氧剂MB并用有协同效应。但遇光易变色，用量0.5%。

（7）*N*-环已基-*N'*-苯基对苯二胺（抗氧剂4010）



浅灰色粉末，熔点115℃，相对密度1.29～1.34，通用型抗氧剂，对热氧老化、臭氧老化、光老化、屈挠龟裂以及天候老化具有良好的防护效果，对铜锰和辐射也有一定的防护效果。与防护蜡并用，对臭氧龟裂有更好的防护效果。易分散，有污染，用量1%会喷霜，一般用量0.15%～0.8%。

（8）*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺（抗氧剂4010NA）



灰紫色碎片，有毒，熔点105℃，相对密度1.29。对热氧老化、屈挠龟裂、臭氧老化以及疲劳老化具有优异的防护效果，并对铜和辐射有显著的防护效果。但挥发性较高，在酸性水中容易析出，与光变为黑色。用量超过1%会喷霜。

其他胺类抗氧剂还有：

对异丙氧基二苯胺，

4，4'-双（*α*，*α*-二甲基苄基）二苯胺，

对，对'-二甲氧基二苯胺，

二甲基双（4-苯氨基苯氧基）硅烷，

N，*N'*-二-邻甲苯基乙二胺等。

2.1.2 酚类抗氧剂

酚类抗氧剂与胺类抗氧剂一样，其作用效果取决于它与橡胶自由基相互作用的能力，以及从苯酚上脱出氢原子的难易程度和生成自由基的稳定性。

研究不同类型取代一元酚的活性时发现：①给电子的甲基和叔丁基会提高抗氧剂的活性，但若处在间位上，则其效果降低；②接受电子的基团NO_2，Cl，Br，I，F，COOH会降低抗氧剂的效果；③邻位上的支化烷基会提高抗氧剂的活性，对位上的支化烷基则降低其活性。

酚类抗氧剂的稳定效果不如仲单胺和仲二胺，但它们不会改变硫化胶在老化时的颜色，因而可广泛用作有色橡胶的非污染性抗氧剂。此外，酚类抗氧剂实际上不影响胶料的硫化速度。常用的酚类抗氧剂有以下几种。

（1）4-甲基-2，6-二叔丁基苯酚（抗氧剂264）



相对密度 1.05，熔点 68 ~ 70℃，带黄色的白色结晶粉末，溶解于苯、丙酮，醇，不溶于水。对热氧老化、铜有防护作用。不挥发，不变色，易分散，不污染，用量 3% ~ 5%也不喷霜。

（2）2（α-甲基环己基）-4，6-二甲基苯酚（抗氧剂 WSL）

相对密度 1.00，无色透明液体，溶解于苯、丙酮，醇，不溶于水。有良好的耐光老化和耐天候老化性能。不污染，用量 2%以下不喷霜。

（3）2，2′-亚甲基双（4-甲基-6-叔丁基苯酚）（抗氧剂 2246）

通用型抗氧剂，相对密度 1.05，熔点 119 ~ 125℃，白色至黄色粉末，溶解于苯、丙酮，醇，不溶于水。对热、氧、金属有防护作用，并且效果比胺类抗氧剂优良。不污染，不变色，易分散，用量高于 2%也不喷霜。与抗氧剂 MB 配合使用能显著提高防护效果。一般用量 0.5% ~ 1.5%。

（4）2，2′-硫代双（4-甲基-6-特丁基苯酚）（抗氧剂 2246-S）

通用型抗氧剂，白色结晶粉末，熔点 82 ~ 88℃，溶解于苯、汽油，醇，不溶于水。对热氧老化、臭氧龟裂有防护作用。不污染，不变色，一般用量 1.5% ~ 2%。

（5）1，1′-亚甲基双（2-萘酚）（抗氧剂 112）

白色结晶粉末，熔点 198℃，稍有气味。对热氧有防护作用。不污染，不变色。

（6）4，4′-二羟基联苯（抗氧剂 DOD）

灰白色粉末，无毒，无臭，相对密度 1.37，溶于乙醇、丙酮，不溶于水。无污染，不变色。对热氧老化有良好的防护作用，并能抑制金属的催化老化作用。一般用量 0.5% ~ 1.5%。

（7）2，5-二叔丁基-对苯二酚

浅灰色粉末，熔点 218℃，相对密度 1.10，用作合成橡胶的非污染性稳定剂，防护有色橡胶的热老化，可用于与食品接触的橡胶中。

（8）对苯二酚二苄醚（抗氧剂 DBH）

土白色粉末，熔点 125 ~ 130℃，抗热氧老化的效果一般，不污染，不变色。

其他酚类抗氧剂还有：

对叔丁基苯酚（PTBP），

2，4，6-三叔丁基苯酚，

2，6-二（α-甲基苄基）-4-甲基苯酚，

3-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸十八酯（防老剂 1076），

四［3-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸］季戊四醇酯（防老剂 1010）等。

2.1.3 亚磷酸酯

亚磷酸酯主要通过分解橡胶老化初期产生的氢过氧化物，并捕获自由基而产生防护作用。常用的亚磷酸酯有以下几种。

(1) 三（壬基苯基）亚磷酸酯（抗氧剂 TNP）

为浅黄色黏稠液体，相对密度 0.98～0.99，天然橡胶与合成橡胶的非污染性稳定剂。与酚类并用，防护效果显著改善。一般用量 0.3%～1%。

(2) 三苯基亚磷酸酯（TPP）

为透明油状液体或结晶，熔点 25℃。

(3) 双（对壬基苯酚）苯酚亚磷酸酯

为透明液体，相对密度 1.025。

2.1.4 醛胺、酮胺衍生物

醛胺、酮胺衍生物主要有以下几种。

(1) 2，2，4-三甲基-1，2-二氢化喹啉聚合物（抗氧剂 RD）

为灰白色至琥珀色树脂状粉末，熔点 74℃。对热氧老化和天候老化有防护效果，不喷霜，有污染，一般用量 0.5%～2%。

(2) 6-乙氧基-2，2，4-三甲基-1，2-二氢化喹啉（抗氧剂 AW）

对热氧老化、臭氧老化龟裂、光老化、屈挠龟裂以及天候老化具有良好的防护效果。与抗氧剂 H、抗氧剂 D 并用，能显著提高防护效果。不喷霜，有污染，一般用量 1%～2%。

(3) 3-羟基丁醛-α-萘胺（防老剂 AP）

为棕黄色粉末，相对密度 0.98，熔点 143℃。可用作橡胶抗氧剂，有污染性，一般用量 0.5%～1.5%。

其他醛胺、酮胺衍生物还有：

6-苯基-2，2，4-三甲基-1，2-二氢化喹啉，

6-十二烷基-2，2，4-三甲基-1，2-二氢化喹啉等。

2.1.5 其他抗氧剂

其他抗氧剂主要有苯并咪唑类及酚类等。

(1) 2-硫醇基苯并咪唑（抗氧剂 MB）

白黄色结晶粉末，相对密度 1.40～1.44，熔点 285℃。为天然橡胶以及合成橡胶通用抗氧剂。对热氧老化及天候老化具有良好的防护效果，对铜锰和辐射也有一定的防护效果。与抗氧剂 DNP 并用有协同作用。易分散，不变色，略有污染性。在水中也容易分散，适合于乳胶制品，但具有热敏作用，是海绵制品的辅助热敏剂。一般用量 1%～1.5%。

(2) 2-硫醇基苯并咪唑锌盐（抗氧剂 MBZ）

白色粉末，相对密度 1.63～1.64，熔点 300℃。为天然橡胶以及合成橡胶通用抗氧剂。对热氧老化及天候老化具有良好的防护效果，对铜锰和辐射也有一定的防护效果，作用效果与抗氧剂 MB 相当。易分散，不变色，略有污染性。在水中也容易分散，适合于乳胶制品，具有热敏作用，热敏效果比抗氧剂 MB 明显。一般用量 1%～1.5%。对次促进剂 PX、ZDC 有抑制作用，对秋兰姆类促进剂有活化作用。

(3) 二丁基二硫代氨基甲酸镍

$$(C_4H_9)_2N-\underset{\|}{\overset{}{C}}-S-Ni-S-\underset{\|}{C}-N(C_4H_9)_2$$

可用作天然橡胶，丁苯、氯丁等合成橡胶的抗氧剂，用量 1%～2%。

(4) 2-萘硫酚

为淡黄色粉末，熔点 76℃。

2.2 紫外线吸收剂

紫外线吸收剂主要用于涂料和塑料。橡胶制品一般不使用紫外线吸收剂，主要是因为大部分橡胶制品都以炭黑为补强剂，具有优异的抗紫外线老化性能。由于乳胶制品很少使用炭黑，并且大部分属于半透明或透明的浅色制品，使用紫外线吸收剂对乳胶制品的耐老化性能至关重要。

(1) 2-羟基-4-甲氧基-二苯甲酮（UV-9）

浅黄色结晶，相对密度 1.32，熔点 61～64℃，溶于甲醇、乙醇，不溶于水。能强烈吸收波长为 290～400 nm 的紫



外光，但不吸收可见光，因而对光和热老化具有良好的防护作用。

（2）2-（2-羟基-5甲基苯基）-苯并三唑（UV-P）

通用紫外线吸收剂，淡黄色粉末，相对密度 1.38，熔点 30℃，溶于苯、汽油、丙酮，不溶于水，无毒。能强烈吸收波长为 280～380 nm 的紫外光，用量 0.1%～0.5%。

（3）2-（2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基）-5-氯-苯并三唑（UV-326）

通用紫外线吸收剂，淡黄色粉末，熔点 151℃。能强烈吸收波长为 353 nm 的紫外光，与抗氧剂并用效果更好。挥发性小，具有优良的耐热、耐溶剂析出性能，一般用量 0.2%～0.5%。

（4）2，2′-二羟基-4-甲氧基-二苯甲酮（UV-24）

黄色粉末，相对密度 1.38，无毒，溶于有机溶剂，不溶于水。能强烈吸收波长为 300～380 nm 的紫外光，但能吸收部分可见光，用途与 UV-9 类似。

2.3 物理防护剂

通过析出到橡胶表面，形成均匀的薄膜，改变橡胶制品的透色性、吸光性，从而对橡胶产生防护作用。

1）石蜡　一种饱和的线型碳氢化合物，能快速析出到橡胶表面，在表面上形成粗晶体的脆性薄膜。适合于对日光曝晒下使用的橡胶制品的防护。

2）地蜡　一种饱和的异构碳氢化合物，喷出到橡胶表面的速度较慢，生成微晶膜。微晶膜的密度小而脆性高，地蜡的防护效果比石蜡好。石蜡和地蜡同时也用作增塑剂。

3）凡士林　白色至棕色膏状物，相对密度 0.88～0.89。石油残油精制的液体和固体石蜡的混合物。对防止日光曝晒龟裂、紫外线、臭氧老化以及热空气老化特别有效。同时也是一种软化剂。

3 增塑剂

在橡胶中添加增塑剂的目的是提高橡胶在加工和使用时的可塑性或弹性。由于增塑剂增加了橡胶分子链之间的距离，减弱分子之间的吸引力，使分子链之间容易彼此移动，从而提高了制品的柔软性和耐寒性。

增塑剂的作用是多种多样的。在玻璃态的橡胶中，增塑作用一般是降低玻璃化温度或（和）流动温度。生胶增塑时，包括玻璃化温度、黏流性能、与加工有关的一些其他性能，以及硫化胶的弹性和其他性能等都会发生变化。

加入增塑剂能降低胶料黏度，所以可减少生胶与配合剂混炼时及胶料成形时的能量，降低加工温度，因此减少了早期硫化倾向。此外，降低胶料黏度能增加胶料中的填充剂用量，从而降低成本。

某些增塑剂对胶料性能有特殊的影响——提高黏着性，降低成形和硫化时的收缩率。加入增塑剂能明显改变硫化胶的性能，在某些场合下能提高硫化胶的动态性能、抗各种形式老化的性能、耐水性及耐燃性等。同时，加入增塑剂又总是会降低硫化胶的强度、定伸强度和硬度。

凡与生胶能良好相容、能降低生胶黏度及玻璃化温度、改进硫化胶弹性及耐寒性的物质，都属于真正的增塑剂。

凡使胶料易于加工、能降低胶料流动温度、降低胶料黏度以及能赋予硫化胶某些特殊性能但又不影响其耐寒性的物质，一般又称为软化剂。

用作增塑剂的产物很多。大多数增塑剂是有机产品。按增塑剂的来源分为以下几类：石油加工产品；煤和油页岩的加工产品；植物油系和动物油系产品；合成物质。

3.1 石油加工产品

橡胶工业中最常用的软化剂是重油、渣油、各种石油基油、石油沥青、石蜡和地蜡等石油加工产品。

1）重油　是从石油中蒸馏出低沸点汽油、煤油等馏分后的液体石油产物。其组分中含有液体脂肪烃、芳烃和环烷烃，细分散在石油中的半固态多环化合物、含氮有机碱及其他产物。重油的组分和质量取决于石油的组分。重油分为含石蜡和不含石蜡的两种。在不饱和非极性橡胶中加入重油，能降低胶料的黏度，改善胶料的某些工艺性能，并使橡胶容易与填充剂混合。由于重油的组分是变化的，它们对硫化胶物理力学性能的影响也各不相同，所以不能用于生产重要的橡胶制品。

2）渣油　是富有油沥青烯的石油经加工后的各种高分子黏性残留物。因为用渣油直接作软化剂很不方便，所以可用氧化方法将它转化成沥青，后者被广泛用于橡胶工业中。

3）石油沥青　黑色的树脂状固体产物，软化点为 125～135℃和 135～150℃，含油沥青烯 32%～40%和树脂 15%～23%。加入矿质橡胶时，胶料黏度实际上无变化，但由于降低了弹性恢复及提高了胶料的挺性，所以可改善成形性能。

4）石油基油　是黏度不同的液体产物，其区别在于含有不同的烃类组分。广泛采用苯胺点作为油的特性，苯胺点是等体积的苯胺和油在高温下完全互溶后混合液开始分层的温度。油中的芳烃含量愈高，则分层温度即苯胺点越低（芳烃为主的油的苯胺点为 35～50℃，脂肪烃为主的油的苯胺点高于 85℃）。组成不同的石油基油在橡胶中的作用也各不相同。

5）氯化石蜡　也属石油加工产物，是含氯量不同的氯化脂肪烃产物。含氯量约 25%的氯化石蜡，能降低胶料黏度，提高硫化胶的弹性及耐寒性。含氯量不低于 70%的氯化石蜡有助于提高耐燃性。

6）煤加工产物　煤焦油是固体烃和液体烃的混合物，含有大量的游离炭（12%～30%）；它是炼焦时的副产品。这些树脂在胶料中能溶解硫黄，所以可抑制硫黄喷出。它们一般还含有少量的取代酚，所以胶料有足够的抗老化性能。这些树脂能使橡胶呈暗褐色，所以只适于制造暗色橡胶。

由于这些树脂的成分不定，工艺性差（称量不方便），并可能含有致癌物质，所以在橡胶工业中很少应用。

7）苯并呋喃茚树脂（古马隆树脂）　是煤加工产物中作用最广的一种软化剂，它是二甲苯馏分（沸点 160～180℃）中的不饱和化合物——苯并呋喃、茚、苯乙烯及它们的同类物的橡胶。

苯并呋喃茚树脂按其聚合程度和聚合条件的不同而有不同的颜色，熔点由 60～140℃。橡胶工业用树脂的软化点为 90℃、80℃、70℃。加入苯并呋喃茚树脂可明显提高胶料的

黏着性，提高胶料与金属和织物的黏合。在树脂含量相等时，胶料的黏度随树脂软化点下降而降低，硫化胶的物理力学性能也下降。树脂特别是低分子树脂是不饱和产物，能与硫黄加成并减慢硫化过程。用量达5份时，它是通用橡胶胶料的稀释剂。

加工粗苯馏渣时的副产品——液体苯乙烯－茚树脂，以及石油裂解的烃馏分中含有的苯乙烯、茚、苯并呋喃及其同类物生成的聚合产物——固体石油聚合树脂，它们的作用类似于苯并呋喃茚树脂，可提高胶料的黏着性。

3.2 植物系产物

1）松香　是透明而脆的玻璃状物质，软化点60～70℃，是由松焦油蒸馏除去易挥发产物后的剩余残渣经精制而得。松香的化学成分是通式为 $C_{20}H_{30}O_2$ 的异构体树脂酸和少量（6%～8%）中性产物的混合物。用量5%，可降低胶料黏度，明显提高胶料的黏着性。松香是酸性物质，所以会延长焦烧时间。松香能改善粉状配合剂的分散，使硫化胶保持高弹性和高动态性能。

松香含有共轭双键，所以易被氧化，而且还促进生胶和硫化胶的氧化。为此，要将松香进行氢化或歧化加工，使之生成完全饱和的芳族化合物。

2）松焦油　是干馏松树所得的剩余物，应将沸点低于150℃的混合物全部馏除去。松焦油是黏稠的暗色液体，成分中含有脂肪酸，树脂酸和中性高分子物质（沥青）等。

松焦油能显著提高胶料的黏着性。由于含有大量的酸性产物，松焦油能迟延早期硫化和硫化过程。

松焦油的成分不均而多变，所以在胶料中的应用已日趋减少。

3）液体不饱和植物油（亚麻仁油，菜子油等）　用于生产硬质胶料，以减少硫化时的收缩，它们常以油膏形式使用。

4）油膏　是植物系不饱和油与硫黄或氯化硫相互作用的产物。在硫黄油膏成分中含有达25%的硫黄，氯化硫油膏中含有达15%的氯化硫。硫黄和氯化硫与不饱和油相互作用会发生结构化，生成软而弹性的暗色（与硫黄作用时）或浅色（与氯化硫作用时）产物。在胶料中加入油膏，能增加胶料的挺性并减少其收缩，从而改善加工过程。使用油膏可以制得低硬度和低密度的硫化胶。油膏按其作用特性应是弹性填充剂，而不是增塑剂。

3.3 脂肪酸

由植物油和动物脂肪经过皂化而得。包括硬脂酸、油酸、棉子油、棕榈油、亚麻仁油、大豆油等各种脂肪酸及其酯类。饱和脂肪酸在生胶中溶解很少，易喷霜，用量为0.5%～3%。加入脂肪酸能降低胶料黏度，改进胶料的加工性能。

一些烃基脂肪酸是胶料的硫化活性剂，能促进粉状配合剂均匀分散。不饱和脂肪酸（如油酸）能加速硫化胶老化。植物和动物脂肪酸正逐渐被合成产物取代。

3.4 合成增塑剂

在橡胶工业中使用各种合成产物，主要是酯类，作为降低生胶玻璃化温度和提高硫化胶（特别是极性生胶的硫化胶）耐寒性的增塑剂。在胶料中加入这些合成产物，会降低胶料的黏度和硫化胶的强度。各种合成增塑剂与生胶的相容性、挥发性，对胶料和硫化胶的玻璃化温度、黏度和强度等性能的影响是各不相同的。对于高温下使用的制品，应使用低挥发性的增塑剂。由脂肪酸制造的酯类，要比由芳族酸制造的酯类及磷酸酯降低玻璃化温度的幅度大。磷酸酯还可使硫化胶具有耐燃性。

（1）邻苯二甲酸二丁酯（增塑剂DBP）

$$C_6H_4\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_4H_9\right)_2$$

淡黄色液体，相对密度1.044，沸点340℃，着火点202℃，也是软化剂和耐寒剂。易挥发，水中易析出，因此，不耐久。

（2）己二酸二辛酯（增塑剂DOA）

$$
\begin{array}{l}
CH_2-COO-CH_2-CH(C_2H_5)-(CH_2)_3-CH_3 \\
|\\
(CH_2)_2 \\
|\\
CH_2-COO-CH_2-CH(C_2H_5)-(CH_2)_3-CH_3
\end{array}
$$

无色透明液体，相对密度1.054，不溶于水，能溶于有机溶剂，具有一定的耐热、耐光、耐水性能。

（3）癸二酸二丁酯（增塑剂DBS）

$H_9C_4OOC(CH_2)_8COOC_4H_9$

无色或浅黄色液体，溶于乙醇、醚、丙酮，沸点344℃，相对密度0.93。具有优异的耐寒性能，不污染。

（4）癸二酸二辛酯（增塑剂DOS）

$H_{17}C_8OOC(CH_2)_8COOC_8H_{17}$

透明油状液体，黏度22 mPa·s，相对密度0.91，沸点377℃。耐寒性能良好，耐光氧老化、耐天候老化性能优异，不易挥发。

（5）邻苯二甲酸二辛酯（增塑剂DOP）

$$C_6H_4\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH(C_2H_5)-(CH_2)_3-CH_3\right)_2$$

透明油状液体，相对密度0.98，黏度14 mPa·s（20℃）。耐寒效果明显，挥发性小，不易析出，耐热，耐天候老化，耐紫外线辐射。

（6）磷酸三甲苯酯

$$\left(CH_3-C_6H_4-O\right)_3P=O$$

无色油状液体，沸点420℃，黏度100 mPa·s（20℃），相对密度1.17，不易挥发、耐燃烧、耐热、耐磨、耐霉、耐辐射，但是耐寒性能较差，并且有毒。

其他增塑剂还有：

$$C_6H_4\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH(CH_3)_2\right)_2$$

邻苯二甲酸二异丁酯，

$H_{17}C_8OOC(CH_2)_7COOC_8H_{17}$

壬二酸二辛酯，



$$\begin{array}{l} \quad CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5 \\ \quad\ | \\ HO-\underset{|}{C}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5 \\ \quad CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-O-C_2H_5 \end{array}$$

柠檬酸三乙酯，

$$C_{11}H_{23}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_2-O-C_4H_9$$

月桂酸丁氧乙酯，

$C_{17}H_{33}COOCH_3$

油酸甲酯，

$$C_{17}H_{33}COOCH_2-\text{(四氢呋喃环)}$$

油酸四氢呋喃甲酯，

$$CH_3(CH_2)_7\overset{\displaystyle \overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{CH-CH}-(CH_2)_7-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OC_4H_9$$

环氧硬脂酸丁酯等。

4 填充剂

填充剂是补强剂与增容剂的总称，分为固体、液体或气体填充剂。加入填充剂能改进橡胶的力学性能和工艺性能，增加材料的容积，从而降低成本。此外，填充剂也用于制品的染色。填充剂均匀分布在混合胶料中，与橡胶形成明显的界面。有机或无机的细分散粉末状填充剂应用最广。

填充剂的作用取决于许多因素——填充剂粒子的形状和大小，它们与橡胶相互作用的特性，填充剂粒子在橡胶介质中相互作用的特点，填充量等。橡胶中加入填充剂时，橡胶与填充剂之间可能发生吸附，甚至在相界面处发生化学反应。橡胶与填充剂的接触表面愈大，即填充剂的粒子尺寸愈小，橡胶与填充剂的相互作用也越大。相界面处的吸附或化学反应，与橡胶和填充剂的性质、填充剂的表面性质、表面上存在的低分子物质，以及橡胶与填充剂的混合条件等有密切的关系。填充剂与橡胶之间的相互作用越大，则补强效应也越高。填充剂本身或其表面的极性越高，与橡胶的作用越显著。表面上接枝一定的官能团，可以改变填充剂的表面性质。

加入填充剂，使橡胶材料的所有性能如耐磨性、抗撕裂强度、模量等发生变化。凡能改善硫化胶力学性能的填充剂叫做活性填充剂或补强剂。不能提高硫化胶性能的填充剂叫惰性填充剂。

将填充剂分为活性和惰性的分类法是相对的，因为补强效应取决于弹性体性质和弹性体与填充剂相互作用特性。当橡胶中的活性填充剂含量增加到一定量时，硫化胶的强度性能改善，再继续增加填充剂的含量，扯断强度、撕裂强度和耐磨性便开始下降，而模量和硬度则继续增高。因此，弹性体的补强有最佳的填充量，即达到最高强度的填充剂用量。各种硫化胶的最佳填充量是不一样的，并随试验温度升高而增加。

决定填充剂补强作用的最重要因素是填充剂的分散性，分散性是以粒子的尺寸或比表面积评价的。许多原本没有补强效果的填充剂，经纳米化处理后，可显示出显著的补强效应。

4.1 无机填充剂

属于无机填充剂的既有天然的矿质填料——白垩、陶土、云母粉、硅藻土等，也有合成无机填料——白炭黑、金属氧化物和硅酸盐等。虽然天然矿质填充剂能赋予橡胶许多有益的性能，改变硫化胶的物理性能，但使用这些填充剂的主要目的仍是降低成本。

1）白垩　天然白垩主要成分为 $CaCO_3$，含量达 97%～99%，杂质有三价金属的氧化物（Fe_2O_3，Al_2O_3）和砂子。相对密度 2.5～2.7，多为球形粒子。加工方法不同，粒子的形状和大小有较大差异。

表 4.6-6 所示为不同加工方法所得到的白垩粒子的平均粒径。

表 4.6-6　不同加工方法所得到的白垩粒子的平均粒径

白垩	平均粒径/μm
磨碎白垩	5～20
粉碎白垩	5～8
淘选白垩	2～5
沉淀白垩	0.4
活性沉淀白垩	0.04

磨碎白垩是将块状的天然白垩经磨碎制得。这种白垩是粗糙的填充剂，含有天然白垩的全部夹杂物。$CaCO_3$ 的含量不应低于 97%。

粉碎白垩是将天然白垩用粉碎机粉碎而成。用这类机械得到的粉末，要比用其他碾碎机得到的更细。粉碎白垩的成分与天然白垩的相同。

淘选白垩是将磨碎后的白垩用水浊化，并使悬浮液沿排水槽通过许多沉淀池，使白垩分级沉淀。在第一个沉淀池中的白垩粒子最粗，一直到最后沉淀池内的粒子最细。

在澄清时能清除包括砂子在内的绝大部分杂质，所以淘选过的白垩成分与天然白垩的不同。一级品白垩的 $CaCO_3$ 含量达 98.5%。

沉淀白垩是用二氧化碳处理消石灰制得，其粒子大小为 0.04 μm。如在少量（1%～2%）多元醇和保护胶体（脂肪酸，硬脂酸钙等）存在下进行沉淀，则可得到活性的沉淀白垩。

活性沉淀白垩含有 99.9% 的 $CaCO_3$，在胶料中加入这种白垩，能增加硫化胶的强度、弹性、抗撕裂强度和耐磨性。胶料有良好的工艺性能，硫化胶具有柔软性。

填充白垩的胶料容易压延和压出，有平整的表面，能良好地充满模型。白垩也广泛用于制造海绵橡胶，胶料中的白垩含量可达 200 质量份。此外，白垩也用作隔离剂。

2）陶土　由天然高岭土经粉碎、水选、过滤、干燥等步骤制成。主要成分为 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ 的硅酸铝。产地和处理方法不同，颜色和组成也有所不同。陶土的 pH 值 5～7，相对密度 2～2.6，易在水中分散，从而可以除去粗大的夹杂物。陶土的粒子是六角形片状微晶，按粒子的大小分为硬质陶土（小于 2 μm 的粒子占 80%，大于 5 μm 的粒子占 4%～8%）和软质陶土（小于 2 μm 的粒子占 50%～74%，大于 5 μm 的粒子占 8%～30%）以及高级陶土（粒子在 1 μm 以下）。

精选的陶土含 32%～33% SiO_2、55%～56% Al_2O_3、11%～12% 结合水以及很少量金属氧化物（1% 以下的 Fe_2O_3）杂质。



在橡胶中填加陶土能提高胶料黏度，提高胶料挺性，减小收缩。陶土能吸附硫化促进剂和抗氧剂，在设计胶料配方时应注意到这些情况。

陶土粒子的结构是各向异性的，所以含有陶土的胶料和硫化胶的性能也是各向不同的。在有方向的机械力作用下，例如在压延和压出时，各向异性的填充剂粒子会沿力的作用方向定向。在硫化胶中也几乎保持了结构的各向异性，这是与压延效应产生的橡胶各向异性不同之处。

陶土在橡胶中的用量为20~30体积份时表现出某些补强作用。添加陶土时，硫化胶的定伸强度、硬度和耐磨性都提高。此外，陶土还能提高橡胶的介电性能、耐油性和耐酸性。由于陶土粒子的各向异性，填充陶土的橡胶只有很低的撕裂强度。陶土被广泛用作隔离剂，以防止未硫化胶片或成形半成品粘在一起。陶土也是用于防止粒状胶料黏结的防粘悬浮液的主要成分之一。

3）斑脱土　是化学成分和粒子结构稍不同于陶土的硅酸铝。斑脱土的粒子（$Al_2O_3\cdot4SiO_2\cdot2H_2O$）由薄片组成，薄片成束，在束中的薄片相距达100 nm。在水作用下斑脱土粒子分裂成单个薄片，这些薄片生成链状结构，从而能生成触变性的分散体。由于斑脱土的这一性质而用于乳胶配料中，以防止配合剂沉淀并提高乳胶配料的黏度。斑脱土也具有某些补强作用。

斑脱土在胶料中能起类似于陶土的作用（而且补强效应稍高）。斑脱土的粒子大小为0.2~2.0 μm，相对密度为1.9~2.4，水悬浮液的pH值为4~6。斑脱土有较高的吸附能力并呈酸性，所以在胶料中应添加较多量的硫黄和硫化促进剂。

4）硅藻土　是以二氧化硅为主要组分（SiO_2 81.5%~83%，Al_2O_3 5.8%~6.35%，Fe_2O_3 2%~3%，MgO约1%，结合水约10%）的天然材料。硅藻土的无定形粒子大小为3~5 μm，是粒状结构，相对密度为2.15~2.3，pH值为7~9.9。

硅藻土是廉价的胶料填充剂，有良好的工艺性能，能提高胶料的挺性，减小其收缩，具有某些补强作用，能提高硫化胶的定伸强度和硬度。

5）重晶石　天然重晶石是硫酸钡（$BaSO_4$），含有决定重晶石颜色的铅和铁的化合物杂质，相对密度为4.53。在橡胶工业中，天然重晶石用于制造耐酸、耐碱橡胶制品。在加入胶料之前，重晶石通常要粉碎到细度为5.5~6 μm的粒子。

有时，沉淀重晶石也用作合成橡胶的补强填充剂，改善硫化胶的撕裂强度。沉淀重晶石粒子的平均细度为0.9~1.1 μm。最佳用量为每100体积份生胶用20体积份的重晶石。

沉淀重晶石是用炭将天然重晶石还原成BaS，然后用硫酸分解过滤的BaS溶液制得。

6）石膏　是广泛存在于自然界的矿物，成分为$CaSO_4\cdot2H_2O$。将石膏加热到130℃，便失去部分水，变成$2CaSO_4\cdot H_2O$，称为半水石膏；当加热到200℃时，石膏便变为无水的$CaSO_4$，它与水结合极慢。橡胶工业使用的主要是半水石膏（相对密度2.2~2.4），它能结合硫化过程中放出的微量水分，防止橡胶起泡。

7）浮石　浮石是水石岩产物，具有纤维状孔的结构。浮石的化学成分差异较大，其中的主要成分是二氧化硅（50%~80%）、碱土金属（5%~15%）、水（2%以下）、氧化铁等。

橡胶工业用的浮石要预先粉碎成相对密度为2.4的细分散粉末。浮石的颜色为浅灰色到褐色，橡胶工业用的浮石一般为浅灰色。换算成Fe_2O_3的铁含量不允许高于1%；用于介电橡胶的浮石不允许含有金属铁。用作硬质胶和要求良好介电性能的软橡胶的填充剂，以及研磨橡胶制品的材料。橡皮擦中常用浮石作为填充剂。

8）滑石粉　天然滑石粉的主要成分是通式为$3MgO\cdot4SiO_2\cdot H_2O$的硅酸镁，含63.5% SiO_2、31.7% MgO、4.8%水，及少量Fe_2O_3。呈鳞片状，粒度为5~40 μm，相对密度为2.6~2.9，pH值约9.3。

滑石粉用作胶料的填充剂，赋予硫化橡胶很高的电绝缘性能或绝热性能；滑石粉也用作隔离剂，以防止未硫化胶黏结。

9）白炭黑　白炭黑属合成无机填充剂。由四氯化硅在高于1 000℃温度下热分解（气相白炭黑），或采用二氧化碳或酸的水溶液从硅酸钠水溶液沉淀出二氧化硅（沉淀白炭黑）制得。制造工艺不同，得到的白炭黑粒度、结构、表面性质等也不相同。气相白炭黑比沉淀白炭黑的补强效果好。

沉淀白炭黑广泛用作通用橡胶和特种橡胶的补强填充剂，可以制造非结晶橡胶的有色橡胶，其强度性能不低于比表面积相同的炭黑硫化胶。一般用量为每100质量份生胶用40~60质量份。

与炭黑硫化胶相比，白炭黑硫化胶有较低的定伸强度和较高的硬度、弹性和扯断伸长率，并有很高的介电性能。

白炭黑粒子表面含有极性基团，能有效地吸附硫化促进剂。因此，白炭黑胶料的促进剂用量应比炭黑胶料的多30%~50%。为了降低白炭黑胶料中的促进剂和硫化剂用量，可以使用某些活性剂（醇和二元醇）。添加活性剂（1.5~4.0质量份）能降低胶料黏度并加快硫化。用二乙醇胺、三乙醇胺、二丁基胺、环己胺、丙三醇、乙二醇、二乙二醇等作活性剂有很高的效应。活性剂的作用效应与橡胶的性质和白炭黑的品种有关。在填充炭黑的胶料中广泛采用白炭黑作为增黏剂（5~20质量份），以改进橡胶与合成纤维、合成纤维织物和金属的黏合。

10）硅酸钙和硅酸铝　硅酸钙和硅酸铝是由硫酸铝和氯化钙的水溶液与硅酸钠作用，经过沉淀得到的不溶性硅酸盐。当粒度相同时，硅酸盐的补强作用与白炭黑相当。使用硅酸盐时不需要增多硫化促进剂和活性剂的用量。硅酸盐用于生产非结晶合成橡胶的有色硫化胶。

11）氧化镁　氧化镁是在白炽温度下分解碱性碳酸镁制得的一种无机填充剂，分为重质氧化镁和轻质氧化镁。轻质氧化镁的松散密度为0.19~0.20，重质氧化镁为1.00。

在硬质胶料中氧化镁可作为无机硫化促进剂使用。在氯丁胶料中与氧化锌一起作硫化剂。同时氧化镁常用于中和聚氯丁二烯和氟橡胶硫化过程中释放出的HCl和HF。

氧化镁的体积很大，而且很难被橡胶润湿，使橡胶难以混炼；混炼氧化镁时必须加入硬脂酸、松香或高分子醇。在烃类橡胶的硫化胶中，氧化镁的补强作用很弱，只稍许提高定伸强度、硬度和强度，但能降低硫化胶在多次变形下的生热。

12）氧化锌（见活性剂）

13）氟化钙　以氟石形式存在于自然界中。合成的氟化钙是由NH_4F溶液与$CaCl_2$溶液作用制得的白色粉末，粒度为0.01~0.1 μm，相对密度3.18，折射率1.433 9。

氟化钙用于氟橡胶胶料中，用于制造高耐热的硫化胶。

干燥温度对氟化钙的物理化学性能有重要的影响。在85~90℃温度下干燥的氟化钙，比40℃干燥的产品有较高的活性。

4.2 有机填充剂

属于有机填充剂的有碱性硫酸盐木质素，以及各种合成



高分子化合物——树脂和塑料。

1）木质素　木质素是木材的组成部分，其含量为20%～30%。木质素由木材制取纤维素时作为副产品分离所得，将纤维素用苛性钠或苛性钠与硫化钠的混合液在高温下处理，再将含木质素的溶液进行酸化即得木质素。相对密度1.3，分子量1 000～1 500，pH值为3.5。

将木质素的碱溶液与天然乳胶或合成乳胶混合，并用酸或电解质溶液进行共沉淀，则可制得木质素填充橡胶，其中的木质素是有效的补强填充剂。

以木质素为填充剂的硫化胶的硬度高而定伸强度低，耐热老化性能良好。

2）木粉　由白杨木、松柏等木材干燥粉碎得到的白色粉末，有特殊臭味。相对密度1.25。

3）纤维素　通常为干燥纸浆的白色粉末，相对密度1.55。

4）淀粉　是通式为$(C_6H_{10}O_5)_2$的多糖类白色粉末。相对密度1.63。糊化温度是淀粉的重要指标。由于原料来源和加工方法的差异，淀粉的糊化温度和粒子大小不同。如马铃薯类淀粉粒子较大，糊化温度低。玉米、小麦类淀粉粒子较小，糊化温度高。淀粉常用作胶乳的补强剂。

5）合成树脂　酚醛树脂、缩聚酚醛树脂、聚苯乙烯、聚氯乙烯等，都可作为橡胶的有机补强填充剂。其中，水溶性的间苯二酚－甲醛树脂等可用作胶乳的补强剂。

6）炭黑　是胶料的主要补强剂，能显著提高硫化胶的强度、耐磨性和抗撕裂强度。

炭黑作为橡胶的主要补强剂，早在1918年就开始用于轮胎的胎面胶中。随着橡胶工业转入使用合成橡胶，炭黑的消费量已有明显增长。目前炭黑产量的90%用于橡胶工业中。

炭黑是由碳组成的细分散的粉状物质，它由各种气体和液体的碳氢化合物经燃烧或热裂解制得。

由于需要制造具有不同力学性能的橡胶，所以生产了各种类型的炭黑。已生产了多种牌号的炭黑，它们的生产方法、所用原料的种类，物理机械特性和单元组成，以及粒子大小各不相同。粒子大小是由比表面积来表征的，比表面积是单位质量内所有粒子的总表面积。

用扩散法（接触法）生产时，炭黑是由天然气或天然气与油的混合物通过缝式火嘴，在燃烧室经不完全燃烧生成的。

用炉法生产时，炭黑是由雾化的液体芳烃或它与天然气的混合物在专用炉中经不完全燃烧和热裂解制得。生成的炭黑以燃烧产物气溶胶的形式从反应器中带出，并用水冷却。

用热裂法生产时，炭黑是在专门炉中在隔绝空气的情况下，将天然气或乙炔经热裂解生成的。

每种生产方法都可根据所用原料种类和工艺条件而生产出不同牌号的炭黑，这些炭黑的比表面积和一些其他性能也各不相同。

5　着色剂

制造有色橡胶制品，需要配合着色剂。着色剂分为无机着色剂（着色剂）和有机着色剂（染料）。

5.1　无机着色剂

指以矿物质为主的着色剂，着色能力决定于该着色剂的分散性。着色剂粒子愈细，对橡胶的着色能力也越强。橡胶与着色剂之间折射率的差别愈大，则着色剂对橡胶的着色力越强，用量也越少。

由于颜色本身会吸收或反射一定的光谱，从而影响橡胶制品的光氧老化。白色、黄色和绿色对光的防护作用最大；白色能反射大部分光谱，因此，白色着色剂防止橡胶老化的效能最好；而蓝色会加速橡胶的老化。因此，大多数橡胶制品都加工成白色、红色、黄色、绿色，蓝色制品相对较少。

橡胶的白色强度取决于橡胶及白色着色剂的折射率，以及白色着色剂粒子的大小和形状。着色剂与橡胶等材料的折光率的差别越大，则白色强度越强。其他配合剂对白色的强度有很大影响。表4.6-7列出了一些橡胶、配合剂和着色剂的折光率。由于硫化胶本身具有从浅褐色到深褐色的各种色调，橡胶染成其他颜色时要用白色作底色，否则不能得到鲜艳的色彩。

着色剂应不含有杂质，以免引起胶料变色。例如，在着色剂中有铅、铋等金属（这些金属物质与硫黄反应会生成黑色硫化物）时，则鲜艳的白色、红色、黄色等胶料经硫化后即变暗。某些着色剂（如氧化锌）能影响硫化胶的物理性能。

表4.6-7　各种橡胶、配合剂和着色剂的折光率

材料名称	折光指数　n_D^{20}
天然橡胶	1.52
顺丁橡胶	1.51～1.52
丁腈橡胶	1.52
氯丁橡胶	1.56
聚异丁烯，丁基橡胶	1.51
硅橡胶（25℃时）	1.40
聚氯乙烯（40℃）	1.56
丁苯橡胶（25℃时）	
含10%苯乙烯	1.53
含30%苯乙烯	1.535
含50%苯乙烯	1.55
配合剂	
硫黄	1.95～2.24
磨碎天然重晶石	1.64
滑石粉	1.57
云母	1.56～1.59
白炭黑	1.55
陶土	1.54
松香	1.541
蜡	1.54
石膏	1.53
着色剂	
立德粉（30%ZnS＋70%$BaSO_4$）	2.30～2.47
二氧化钛（锐钛矿）	2.25
二氧化钛（金红石）	2.76
二氧化钛	1.9
氧化铁	3.08
碳酸镁	1.5～1.53

5.1.1　白色着色剂

凡折射率比橡胶大的物质都可用作白色着色剂，常用的有钛白粉、立德粉、氧化锌、硫化锌等。



1）钛白粉　自然界中二氧化钛有锐钛矿和金红石两种结晶体。直接研磨这两种矿材所得到的钛白粉为锐钛矿型和金红石型，平均粒径为0.3～0.4 μm，相对密度分别为3.90和4.20。锐钛矿型二氧化钛使橡胶具有浅蓝色，而金红石型本身呈棕色至黑色。实际所用的钛白粉是采用硫酸法由金红石制取的白色粉末，相对密度3.70～3.90，无臭，无毒，熔点158℃，折射率2.55～2.70，不溶于碱、水和有机溶剂。具有优良的着色力、分散性和遮盖力。用量10%～30%。

也有将26.5%的二氧化钛（质量份）和73.5%硫酸钡共沉淀得到的混合物称为钛白粉，相对密度为3.90～4.30，折射率为2.8，高于TiO_2和$BaSO_4$的折射率。着色能力与纯二氧化钛粉末相当。能使橡胶染成对光线作用极为稳定的纯白色。

2）立德粉　又成为锌钡白，白色粉末，相对密度为4.14～4.22。是由硫化锌和硫酸钡共沉淀所得到的混合物，因此，有采用$ZnSBaSO_2$表示其分子式。

立德粉的着色能力很强，但在光作用下白色会变成黄色。立德粉与橡胶配合时易结团，很难混炼。有酸性物质存在，会释放出硫化氢。用量30%～50%。

3）硫化锌　白色粉末，相对密度为3.50。有优良的着色能力，硫化胶颜色持久，长期存在也不易变色，有酸性物质存在。硫化锌的价格较贵，释放出硫化氢，一般用立德粉代替硫化锌。

5.1.2　红色着色剂

1）硫化锑　硫化锑着色剂分为五硫化二锑和三硫化二锑，但实际应用中，三硫化二锑经常与五硫化二锑并用，因此，直接以混合物销售。

五硫化二锑是将天然的三硫化二锑溶于Na_2S_3中，生成正锑酸钠盐（Na_2SbS_4），再用硫酸处理，得到五硫化二锑SbS_5、三硫化二锑SbS_3和游离硫黄（15%～20%）的混合物。相对密度为2.90～3.00。有良好的着色能力，并能提高天然橡胶胶料的耐老化性能。用量15%～20%，制品呈浅橙红色。

三硫化二锑是由硫代硫酸钠与三氯化锑溶液作用而得的三硫化二锑和锑硫酰的混合物。制造温度不同，所得到的三硫化二锑可使橡胶染成各种不同的红色。

硫化锑使橡胶的密度增大。硫化锑只能与一定的促进剂（如六次甲基四胺、二苯胍）等配合使用，其他促进剂都会导致颜色变化。

2）氧化铁　又称为铁丹、土耳其红、铁红等，相对密度为5.15。氧化铁着色剂是廉价的红色着色剂，具有优良着色力和遮盖力，常与立德粉混用，制造色泽鲜艳的橡胶制品。用量30%～50%。

3）镉红　主要用于制造硬质胶。镉红具有良好的耐光、耐热性，并能使橡胶密度增大。有两种制造方法。其中将碳酸镉、硫黄和硒共同煅烧，得到的着色剂中含50% CdS和50% CdSe，可将胶料染成深樱桃色。而将醋酸镉、硒和硫黄在600℃下煅烧，得到的着色剂中含50%醋酸镉、32% S和9% Se，制品颜色最鲜艳。

5.1.3　黄色着色剂

1）硫化镉　是着色能力最强的黄色着色剂；相对密度4.55～4.58。适合制造直接在日光照射下使用的制品，以及医用橡胶制品。

2）镉钡黄　是由硫酸钡与硫化镉共沉淀所得到的比例为30%～35% CdS和65%～70% $BaSO_4$的混合物，相对密度4.42～4.45。镉钡黄的颜色从柠檬黄到金黄，适合于外科手术医用制品的生产。

3）锌黄　即铬酸锌$ZnCrO_4$，相对密度3.98，呈柠檬黄。着色能力较差。

4）赭石　是含有12%～20%氢氧化铁的黏土，相对密度3.00～3.12。尽管价格低廉，但着色力很弱，并能加速橡胶的老化。

5）铁黄　含水氧化铁（$Fe_2O_3H_2O$），相对密度4.00，于150℃脱水转变为铁红，具有优良的着色力、遮盖力强、不迁移、以及价格低廉等优点，但制品耐老化性能差。

5.1.4　绿色着色剂

橡胶工业使用的绿色着色剂种类很少，只有氧化铬（蓝绿色），其CrO_3含量为98%～99%，相对密度4.95，具有较高的化学稳定性，不受酸碱影响。制品耐晒、耐热，色泽偏暗。

5.1.5　蓝色着色剂

由于蓝色制品的耐光氧老化性能差，很少生产蓝色制品。常用的蓝色着色剂有群青、酞菁蓝、普鲁士蓝等。群青的密度为2.6，制品耐光、耐热、耐碱，不易褪色。

5.2　有机着色剂

橡胶工业采用的有机染料种类很多，它们分属于各类有机化合物。与无机着色剂相比，有机着色剂具有色泽鲜艳、着色力强、透明度高、用量少、不迁移等优点，但耐酸碱、耐有机溶剂能力较差。透明的薄橡胶制品染色时，染料应溶于生胶中；对不透明橡胶的染料，则不应溶于生胶中。染料可直接加入胶料中，或以母炼胶的形式加入，提高染料的分散性。有机着色剂的用量一般为1%～2%。有机着色剂又分为染料（如偶氮、酞菁、杂环、还原染料等）和色淀（分别由酸和盐为沉淀剂）。最常用的是制成钡盐或钙盐的红色偶氮染料。在蓝色染料中，硫化时最稳定和颜色最鲜艳的是阴丹士林染料和某些衍生蓝靛。

5.2.1　红色染料

1）立索尔红　分立索尔宝红、立索尔大红、立索尔深红等，紫红色或红色粉末，变色温度130～150℃，耐酸碱，具有优良的着色力和遮盖力，有轻微迁移，但不喷霜。制品不耐晒。

2）甲苯胺红　又叫永久红4R，黄红粉末，耐热130℃。具有优良的着色力和遮盖力，制品耐晒，但在水中会略微褪色。

3）大红粉5203　鲜红色粉末，耐酸碱，耐热130℃，着色力和遮盖力强，制品耐晒。

其他较常用的红色染料还有永固红、葡萄红、橙红、茜草素红等。

5.2.2　绿色着色剂

1）酞菁绿G　酞菁铜经过氯化所得，氯化程度对其色调有很大影响。具有优异的耐热、耐晒性能，不迁移，制品不透明。在沸水、稀酸碱以及溶剂中不渗色。

2）颜料绿B　制品较透明，耐晒、不迁移，在汽油、稀酸碱中不渗色。

其他绿色染料还有亚硝基-β-苯酚的铁盐、碱式品绿色淀等。

5.2.3　黄色着色剂

1）耐晒黄　多为带绿光的黄色粉末，耐酸碱、耐热、耐水渗性能优良，着色力强，制品透明性较差。

2）联苯胺黄　黄色粉末，耐酸碱、耐水渗性能优异，耐热温度150℃。着色力高，但遮盖力差，制品不透明。制品不迁移，但在汽油和苯中容易渗色。

3）永固黄　黄色粉末，耐酸碱、耐水渗性能优异，着色力强。制品较透明、耐晒、不迁移、不渗色。

其他黄色染料还有永固橙、永固橘黄等。



5.2.4 蓝色着色剂

1）靛蓝 深蓝色粉末，耐晒、耐热性能优异，制品在稀酸碱中不变色。

2）耐晒孔雀蓝色淀 深蓝色粉末，着色力强，不迁移，但耐酸碱和耐水渗性能略差。

3）酞菁蓝 色光偏红的深蓝色粉末，具有优异的着色力、耐酸碱、耐晒、耐溶剂渗出等性能，对制品的老化无影响，并且价格低廉。

6 胶乳用配合剂

6.1 稳定剂

稳定剂用来提高胶乳的稳定性，是能增强胶乳中橡胶粒子的表面电荷、保护层、水合度，使胶乳不产生凝固，并保证各种配合剂能很好地分散在胶乳中的物质。胶乳的稳定性包括机械稳定性、化学稳定性和热稳定性。一种稳定剂往往偏重于改善一两种稳定性，甚至可能降低某种稳定性，故需根据工艺需要选择稳定剂，或采取并用的方式。可起稳定剂作用的物质很多，常用的稳定剂主要有以下几种。

1）酪素（酪蛋白） 为豆和乳的含磷蛋白质，淡黄色的小颗粒，相对密度 1.25～1.31，无毒、无味，不溶于水，溶于稀碱和浓酸，在弱酸中沉淀。酪素为应用最广的稳定剂和分散剂之一，能提高胶乳的机械和化学稳定性。酪素的一般用量低于 2%，用量多时易使产品发硬和易吸水，并对胶乳有增稠作用。使用时先配成 10%～20% 氨或硼砂的水溶液，为防止酪素变质，可以在溶液中加入少量的防腐剂。酪素还具有良好的黏合性能，可用于浸渍轮胎帘线的胶乳中，以提高胶乳与纤维的黏合强度。

2）明胶（动物胶） 由动物皮和骨熬制而成的浅黄色透明或半透明的薄片或粉粒，相对密度 1.35，无毒、无味，溶于热水、甘油和乙酸，不溶于乙醚和乙醇。明胶为氯丁胶乳与天然胶乳的稳定剂，对胶乳有增稠作用，也可以用作增稠剂和分散剂使用，但效果较酪素差，使用较少。为防止明胶水溶液腐败变质，配制时需加入少量防腐剂，如 β-萘酚等。

3）氢氧化钾 白色半透明晶体，相对密度 2.044，熔点 360℃；在空气中易潮解，易溶于水，为胶乳中用量最多的稳定剂之一。主要用于调整胶乳的 pH 值，对胶乳机械稳定性和化学稳定性均有改善效果，其产品不发黏，但用量不宜过多。

4）氢氧化钠 无色透明晶体，相对密度 2.130，熔点 318.4℃。作用与氢氧化钾相似，但性能较差，易使制品吸水，表面发黏。

5）氨水 有氨臭味的液体，氨含量 25%～28%。溶于乙醇和乙醚，与水混溶。氨水主要用于胶乳保存，具有分散和抑制霉菌生长的作用。

6）五氯酚钠 白色结晶或粉末，有毒，易溶于水。为天然胶乳常用稳定剂，能提高胶乳机械稳定性和化学稳定性，与酪素配合使用对胶乳有防腐作用。但其毒性限制了在医疗用品和接触食品的橡胶制品中的使用。

7）月桂酸钾（十二酸钾） 可溶于水的固体。主要用作天然胶乳的稳定剂，能显著提高天然胶乳的机械稳定性。一般用量为胶乳的 1%。

8）月桂酸铵（十二酸铵） 为溶于水的固体。月桂酸铵的作用与月桂酸钾相似，且效果更佳。与水杨酸钠并用，还可显著提高胶乳的冻融稳定性。一般用量不超过胶乳的 0.1%。

9）月桂基硫酸钠（十二烷基硫酸钠） 为白色或乳白色结晶粉末，稍有脂肪味，易溶于水，中性。月桂基硫酸钠为阴离子表面活性剂，能有效提高胶乳的机械稳定性，使用时先配成 10% 的溶液，用量为 0.1%～1.0%。月桂基硫酸钠也可作为湿润剂、分散剂和乳化剂使用，当其溶液浓度为 0.25%～1.0% 时，也是一种良好的脱模润滑剂。

10）油酰硫酸钠 其水溶液为浅黄色。油酰硫酸钠为阴离子表面活性剂，可用水稀释直接加入胶乳中，对改善胶乳的耐热及耐机械作用比酪素及动物胶好，对配合胶乳的黏度及硫化速度影响不大，一般用量为 1.5%（以干胶计）。油酰硫酸钠适用于要求抗机械作用、光滑的胶乳制品。油酰硫酸钠可用于胶乳织物覆胶，对织物有润湿和渗透作用；也可用于高填充的涂胶胶乳配合，用量为填料的 5%。

11）混合甘油酯皂 为淡黄色的无毒液体。混合甘油酯皂可用作胶乳的机械稳定剂。

12）乙二胺四乙酸（EDTA） 为微溶于水的无色结晶体，其碱金属盐溶于水。乙二胺四乙酸用作天然胶乳与丁苯胶乳的稳定剂，能够络合铜、锰以消除对胶乳的影响。乙二胺四乙酸的钠盐同样对胶乳有稳定作用。

13）水杨酸钠 为无色或淡红色晶体或白色粉末，易溶于水、乙醇和甘油。水杨酸钠可用作胶乳的冷冻稳定剂，也可与少量月桂酸铵并用，对工艺操作及性能无影响。一般用量为 0.2 份左右。

其他可用作稳定剂的还有聚乙二醇、硅酸钠（水玻璃）、聚氧化乙烯十二烷基醚等。

6.2 分散剂

分散剂是指能吸附在固-液界面从而降低界面的表面张力，使固体粉末能均匀而稳定地分散在液体中不重新聚结的物质。分散剂一般具有两方面的作用，一方面能在被分散的固体粒子表面形成保护膜，防止重新聚结；另一方面提高被分散粒子的表面电荷，增加粒子的排斥力，以保持稳定的分散状态。

分散剂的使用必须根据被分散物质的性质、粒子大小、pH 值等进行合理的选择。其用量也必须合适，用量过多、过少都会产生不良影响。通常可采用观察分散体的黏度变化情况来确定合适用量。胶乳中常用的分散剂主要有以下几种。

1）月桂酸钠 为白色至褐色粉末或糊状物，无毒而稍有气味。月桂酸钠有助于固体在水中的分散，可用作制备胶乳配合剂的分散剂，不影响胶乳的硫化速度。

2）硬脂酸钠 为溶于水和热乙醇的白色粉末或片状物。硬脂酸钠可直接加入胶乳、颜料和填充料中，可用作天然胶乳与合成胶乳的分散剂，也可用作脱模剂。

3）磺化蓖麻油（土耳其红油） 为红褐色透明黏稠液体，pH 值 7～8。磺化蓖麻油可用作制备胶乳配合剂的分散剂，一般用量为分散体的 1% 左右。也可作为胶乳的机械稳定剂。

4）亚甲基二萘磺酸钠（扩散剂 NF） 为可溶于水的微黄色粉末，相对密度 1.62，易溶于水，pH 值大于 7。亚甲基二萘磺酸钠是天然胶乳常用的分散剂和湿润剂，其分散体黏度低且不易产生气泡，一般配成 10% 的水溶液使用，用量为分散体的 1%～4%。亚甲基二萘磺酸钠对胶乳也具有良好的机械稳定性。

5）亚甲基二异丙基萘磺酸钠（达萨达钠盐） 为可溶于水的浅黄色粉末，无毒，熔点约 399℃，易溶于水。亚甲基二异丙基萘磺酸钠是胶乳良好的分散剂与湿润剂，其分散体黏度低且不易产生气泡，一般用量为 0.5%～4%。亚甲基二异丙基萘磺酸钾与此类似。

6）二丁基萘磺酸钠（拉开粉 BX） 为乳白色或微黄色粉末，易溶于水，对酸、碱和硬水都较稳定，pH 值 7～9。



具有良好的湿润效果，常用作分散剂和湿润剂。使用时配成10%的水溶液，一般用量为胶乳水相的3%以上。

7）焦磷酸钠 为可溶于水不溶于乙醇的固体，水溶液呈碱性。焦磷酸钠是胶乳良好的分散剂与螯合剂，其水溶液对 Ca^{2+}、Mg^{2+} 有显著的螯合作用，不忌用硬水。焦磷酸钾的功用与此相同。

8）十二烷基苯磺酸钠 为可溶于水的片状物。十二烷基苯磺酸钠为阴离子表面活性剂，可用作天然胶乳与合成胶乳的分散剂与湿润剂。

9）聚乙烯醇 为可溶于水的白色粉末。水溶液呈黏稠透明液体，与硼砂会产生絮凝或沉淀。聚乙烯醇可用作胶乳配合用分散剂及乳化稳定剂，一般配制成5%的水溶液使用。

10）聚乙二醇单月桂酸酯 常温为淡黄色液体，溶于水、乙醇和甲苯。聚乙二醇单月桂酸酯用作胶乳分散剂，一般用量为被分散物的0.5%～1.0%，特别适于胶乳涂料配合和颜料的分散，同时具有抗泡、乳化、湿润、稳定的作用。

6.3 乳化剂

乳化剂系指能吸附在液－液界面，并能显著降低液－液界面的表面张力，使两种互不相溶的液体形成均匀而稳定的乳状液体的物质。乳化剂的乳化能力主要取决于乳化剂的亲水基团与亲油基团。胶乳常用的乳化剂主要有以下几种。

1）油酸铵 为黄棕色膏状物，熔点21～22℃。微溶于丙酮、乙醇、苯、四氯化碳。油酸铵常用作胶乳的乳化剂，其用量为油的3%～10%；也可用作海绵胶的机械起泡剂，一般用量为干胶的2.5%～10%，使用前配成10%的水溶液。

2）油酸钾 为黄棕色软质固体，溶于水、乙醇，微溶于乙醚。油酸钾主要用作胶乳的乳化剂，其用量为油的3%～5%；也可用作海绵胶的机械起泡剂，一般用量为干胶2%。使用时配成20%的水溶液。

3）硬脂酸钾 为白色晶粉末，溶于热水。硬脂酸钾用作乳化剂时，其用量为油的3%～5%；用作海绵的机械起泡剂时，其用量为干胶的2.5%～10%。硬脂酸铵作用与此相似。

4）芳香聚乙二醇乙醚（乳化剂W） 为黄棕色油状液体，易溶于水、苯、四氯化碳。芳香聚乙二醇乙醚主要用作乳化剂，可以使增塑剂和油在水中乳化；也可用作胶乳的稳定剂，能有效的防止填料、电解质所引起的凝固。

5）聚醚聚硫醚（乳化剂S） 为棕色蜡状固体，相对密度约1.2，70℃时全溶于水。聚醚聚硫醚可用作乳化剂，不影响配合胶乳的硫化特性，对硫化胶的力学性能、老化均无影响。

6）油酸三乙醇胺 主要用来乳化羊毛脂及酯类软化剂。分别将油酸与被乳化物质和三乙醇胺与水在90～95℃下加热，混合搅拌均匀即可。或者将油酸、三乙醇胺和水在90℃下搅拌均匀，再加入被乳化物质，进一步搅拌均匀即可。

6.4 湿润剂

湿润剂能降低分散质与分散介质之间的表面张力，提高疏水物质的湿润性，增加水对粉末物质的湿润能力，并能改善胶乳对织物的渗透和扩散能力。胶乳中使用的湿润剂有以下几种。

1）烷基磺酸钠 水溶液为黄色清晰液体。烷基磺酸钠为高速通用湿润剂，能提高黏合强度。

2）异丁基萘磺酸钠 白色至浅黄色粉末，相对密度1.43。溶于水，不溶于大多数有机溶剂。能增加配合胶乳对织物、纸张及其他物质的湿润性。一般配成10%～20%的水溶液，用量为干胶的5%～10%。

3）二丁基萘磺酸钠 为易溶于水的乳白色或微黄色粉末。二丁基萘磺酸钠为高速湿润剂，一般用量为胶乳水相的3%～8%。

4）二辛基磺化琥珀酸钠（湿润剂OT） 为蜡状固体或黏稠液体，在水中溶解较慢，溶于苯、乙醇、丙酮、四氯化碳等。二辛基磺化琥珀酸钠为快速湿润剂，也可作为分散剂和抗静电剂。

5）环氧乙烷与脂肪醇的加合物（湿润剂JFC） 其主要成分是脂肪醇环氧乙烷缩合物。乳白色糊状至黏稠状物。溶于水，pH值呈中性。为高效渗透剂、湿润剂。

6）聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯（吐温20） 黄色油状液体，相对密度约1.1。溶于水、丙酮、四氯化碳、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、5%硫酸和5%氢氧化钠。是天然胶乳和合成胶乳用湿润剂、分散剂、乳化剂。与吐温20功用相似者还有：吐温40，为聚氧化乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯；吐温60，为聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯；吐温80，为聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯。另外，以山梨糖醇酐形成的相应羧酸酯（司盘20、司盘40、司盘60、司盘80）也是功用相似的乳化剂。

6.5 凝固剂

能使胶乳失去稳定性而发生胶凝、凝固的物质称为凝固剂。其中通过加热后可使胶乳产生胶凝的物质又称为热敏剂。常用的凝固剂主要有以下几种。

1）盐酸 含有氯化氢（HCl）的水溶液。浓度为37%～38%的盐酸，相对密度1.19。有刺激味和强烈的腐蚀性，是天然以及合成胶乳的凝固剂。

2）甲酸 无色透明液体，相对密度1.22，沸点100.8℃，溶于水、乙醇、乙醚和甘油，有腐蚀性，为常用胶乳凝固剂。

3）乙酸 无色透明液体，有刺激味，有腐蚀性。纯品相对密度1.049。熔点16.7℃，沸点117.9℃。溶于水、乙醇和乙醚，普通乙酸的浓度约36%。是天然胶乳常用的凝固剂。

4）乳酸 无色或浅黄色黏稠液体，相对密度1.25，沸点122℃。溶于水、乙醇和乙醚，不溶于氯仿和苯。作用与乙酸相同。

5）氯化钙 通常带有6个结晶水，有苦咸味和潮解性，相对密度1.68（17℃），熔点29.9℃。无水氯化钙为白色晶体，相对密度2.15，熔点772℃。水解时放出大量的热，也溶于乙醇和丙酮。常用作胶乳浸渍用凝固剂。氯化钙对胶乳制品的老化性能有不良影响，使用时需要尽量从浸渍后的制品中除去。

6）硝酸钙 无水硝酸钙为白色固体，相对密度2.36，熔点561℃。在空气中易潮解，溶于水、乙醇和丙酮。是天然胶乳和合成胶乳的浸渍凝固剂。一般使用10%～25%工业酒精溶液或水溶液。功用与氯化钙相似。

7）醋酸环己铵 白色结晶，相对密度1.12，熔点不低于143℃。易溶于乙醇与水，不溶于汽油、苯、四氯化碳、丙酮。是胶乳浸渍用凝固剂，优点为所得制品透明度高，不影响硫化胶的老化性能，也不带异味，制品不需要水洗以除去残留的凝固剂。一般以10%的甲醇、乙醇混合溶液作浸渍剂使用，加少量冰乙酸可提高凝固作用。

8）氯化铵 白色晶体，相对密度1.53，溶于水。与氧化锌配合使用可用作加热时胶凝的热敏剂。

9）硫酸铵 无色晶体，相对密度1.769，熔点513℃，溶于水。作用与氯化铵相同。



10）氯化锌　白色晶体，易潮解，相对密度2.91，熔点383℃，溶于水和乙醇。

11）硅氟化钠　白色粉末或晶体，有毒，相对密度2.755。在水中溶解度为0.652 g/100 mL，饱和溶液的pH值为4.2。一般不单独使用，而是与氧化锌配合使用，通常配制成pH值为6，浓度为20%的水分散体。主要用于胶乳海绵的生产，用量一般为干胶的0.75%～1%。提高温度和降低原胶乳pH值，可加速胶乳凝固。加入可溶性钾盐或可溶性氟化物，可延长胶凝时间。

12）锌氨络合物　胶乳工业最常用的热敏剂，一般由氧化锌、氨水以及铵盐进行配制，常用的铵盐有乙酸铵、氯化铵、硝酸铵和硫酸铵等。当温度升高到50℃以上时，锌氨络离子分解放出锌离子，与胶乳保护层的羧酸阴离子反应形成不溶于水的锌皂，从而使胶乳凝固。广泛用于压出法输血胶管的生产，但成形后必须充分洗去，否则将缩短制品使用寿命。

13）聚乙烯甲基醚　非离子型聚合物，溶于冷水，但不溶于热水。在常温下对胶乳起稳定作用，将其冷水溶液逐渐加热至34～35℃时，即完全沉淀析出，使胶乳胶凝。与氧化锌配合使用效果较好。另外，氨含量对其热敏效果有很大影响。在氨含量0.6%以上，pH值约10.3时，即使有氧化锌存在，也没有明显的热敏效果。对胶乳进行除氨处理，使pH值降到9.0～9.6，并配合使用氧化锌，则热敏效果非常显著。若无氧化锌时，需将pH值进一步降到8.0左右，才能获得较好的热敏效果。

14）聚丙二醇　非离子型聚合物，相当于聚乙烯甲基醚的异构体。无色液体，黏度低。易溶于冷水，加热时产生沉淀。一般配制成25%～50%的水溶液。胶乳的pH值为9.0～10.8时，氨含量对热敏效果几乎没有影响。如果pH值高于8.5，应当与一定量的氧化锌配合使用。它在常温下对胶乳也有一定稳定作用，可用作抗泡剂。

15）聚醚聚甲醛缩二甲醇（热敏剂WS46）　棕色黏稠液体，相对密度1.09，溶于冷水，加热至50℃析出沉淀。不影响胶乳的黏度、硫化速率以及制品的力学性能。一般配制为15%的水溶液使用。

16）胰蛋白酶　由动物胰脏提制的一种蛋白质水解酶。粉末状或晶体，呈黄至灰黄色。溶于水，不溶于甘油和乙醇。以10%的水溶液加入胶乳后，加热至85℃左右使胶乳保护层蛋白质水解而胶凝。它对制品性能没有影响，所以无须水洗。一般用量为氨胶乳的0.1%。

17）氯化三甲基十二烷基铵　淡黄色透明液体，易溶于水，有保持泡沫稳定的能力，因而主要用作泡沫胶凝稳定剂。

6.6　增稠剂

能增加配合胶乳和配合剂分散体的黏度，以满足生产工艺需要的物质称为增稠剂。常用增稠剂主要有以下几种。

1）甲基纤维素（纤维素醚）　灰白色纤维状粉末，溶于冷水，不溶于热水。可用作天然、合成胶乳的增稠剂。其分子量不同，水溶液的黏度亦不同，分为高黏、中黏、低黏等不同规格的产品。一般配制成5%～10%的水溶液使用。黏度低者宜用于天然胶乳，黏度高者宜用于合成胶乳。一般用量为胶乳质量的0.25%～2.5%。能有效地提高胶乳的机械稳定性和化学稳定性，但升温时易引起胶乳胶凝。

2）羧甲基纤维素　水溶性白色粉末，增稠效果比甲基纤维素显著。能提高胶乳的机稳定性和热稳定性，但分子中的羧基对多价阳离子很敏感，使胶乳的化学稳定性降低。

3）聚丙烯酸钠　白色至琥珀色凝胶，水溶液呈碱性。可用作天然胶乳和合成胶乳的增稠剂，对天然胶乳效果更好。对胶乳的增稠作用大且较易控制，还有一定的稳定作用。一般配成水溶液并与少量胶乳调成糊后，再加入胶乳。亦可作分散颜料用的防沉降剂。它不受微生物侵蚀，也不受水解而降解。

4）皂土（膨润土）　黄白色至灰黑色，在水中溶胀性很大，能达原体积10倍以上。使用时加入7～15倍的水调成糊状。加少量的氨或其他碱类可增加黏度。在制造胶乳海绵时也用作硅氟化物的分散剂和稳定剂。在胶乳用粉状配合剂水分散体中亦常加入少量皂土以减缓助剂的沉淀和黏结。

5）硅酸钠（水玻璃）　无色、青绿色或棕色的固体或黏稠液体，难溶于冷水。胶乳中一般使用碱/硅酸根比值约1:2.4的硅酸盐，碱性高的硅酸盐有引起胶乳凝固的倾向。

6）藻酸钠　乳白色颗粒状，溶于水，不溶于醇、氯仿、醚。主要用作增稠剂，也可用作膏化剂、脱模剂等。一般用量为胶乳的0.5%～2.0%，常与氧化锌配合使用。因易使胶乳膏化，故配合胶乳不宜长期存放。

6.7　发（起）泡剂

在一定温度能化学分解出气体从而使胶乳产生大量气泡的物质称为发泡剂。而能通过机械搅拌作用使胶乳产生大量气泡的物质称为起泡剂。

1）皂素　从皂角、桔梗植物中提取的糖类物质，黄色无定形粉末，有刺激性，有毒，溶于水。用作起泡剂和泡沫稳定剂，也用作乳化剂。

2）碳酸氢铵　白色晶体，相对密度1.573。溶于水，不溶于乙醇。在35℃以上分解成氨、二氧化碳和水。为胶乳工业最常用的化学发泡剂。

3）过氧化氢　无色液体，相对密度1.438，易溶于水、乙醇和乙醚。商品过氧化氢一般为30%的水溶液。为胶乳工业常用的化学发泡剂，一般加入少量过氧化氢酶、血红蛋白和酵母等催化剂，以加速其分解。配合使用羟胺类物质，可以控制发泡速率。

4）二亚硝基五次甲基四胺（发泡剂BN）　乳黄色粉末，无毒，相对密度1.40～1.45，遇酸即分解，释放出氮气。用作胶乳发泡剂，一般配合使用油酸钠，加速其热分解。

6.8　消泡剂和抗蹼剂

能防止胶乳在搅拌过程产生气泡或消除已产生气泡的物质称为消泡剂。能在浸渍进程中防止胶乳在模型突出部分之间与凹陷部位（如指叉处）形成网膜的物质称为抗蹼剂。

1）环己醇　无色油状液体，相对密度0.94，沸点161℃。为胶乳消泡剂。

2）正丁醇　无色油状液体，相对密度0.810，沸点117.7℃，溶于水、乙醇和乙醚，为胶乳工业常用的消泡剂。

3）仲辛醇　无色油状液体，相对密度0.82～0.83。不溶于水，溶于乙醇、乙醚。为胶乳工业常用消泡剂，比正丁醇、环己醇等消泡剂的效果好。用量为0.005%～0.02%，用量太多容易使胶乳失去稳定性。

4）羊毛脂　淡黄色膏状半透明体，主要成分是高级醇类（如胆甾醇）及其酯类。相对密度0.924，熔点38～42℃，容易吸收水分。可作胶乳的消泡剂和抗蹼剂，一般采用油酸三乙醇胺进行乳化，以乳浊液形式加入胶乳。

5）硅油　主要以乳化硅油形式出售。无味、无毒，不易挥发，有比较高的耐热性、耐水性、电绝缘性和低的表面张力。对胶乳的稳定性、工艺操作性、制品的力学性能不产生影响，是胶乳工业最常用的消泡剂。也可用作湿润剂。



6）异构甲基环已醇　无色液体，相对密度0.925，是胶乳用消泡剂，一般用量为0.5%～1%。

6.9 附型剂

附型剂指浸渍类制品生产过程中，加大凝固剂中，提高凝固剂溶液的黏度，从而增大胶乳在模型上的沉积量的物质。常用附型剂主要有以下几种。

1）陶土　常用作凝固剂附型剂和填充剂。

2）淀粉　由含淀粉植物经过研磨、水洗、沉淀、干燥、过筛等步骤制得，为白色无臭无味粉末，用作附型剂，用量为凝固剂总量的0.5%～1.0%，需经过糊化。也可用作隔离剂。

3）桃胶（阿拉伯胶）　是豆科植物阿拉伯树树枝等渗出的胶状物，为半透明无色或黄色块状或粉末。质地脆，易研碎，有光泽，灰分不超过5%。用作附型剂，用量为0.3%～0.5%，也可用作增稠剂。

6.10 表面处理剂

表面处理剂用来对乳胶制品进行表面处理，使制品具有光滑美丽的外观，并能延长胶乳制品的使用寿命。

1）紫胶（虫胶）　是昆虫代谢产物，经过粉碎、热熔、过滤等步骤得到的棕色、棕黄色至橙黄色颗粒。质地脆，略带透明，无臭，无毒。相对密度1.08～1.13。不溶于水，溶解于乙醇、氨水、松节油等。加热至40℃，开始软化，100℃开始熔化。处理过的乳胶制品表面不发黏，光亮美观。对于白色或浅色制品，可采用漂白处理的白虫胶进行表面处理。

2）硬脂酸锌　白色粉末，相对密度1.06～1.09，熔点130℃。涂在乳胶制品的表面，经过加热硫化，被胶膜吸收，从而改善制品的光泽和黏附性。

3）次氯酸钠（漂白粉）　黄色固体，溶于水。不稳定，易分解为氯化钠、氯酸钠和氧。在光和热作用下，加速分解。为胶乳工业最常用的表面处理剂。一般将硫化以后的乳胶制品浸泡在次氯酸钠水溶液中，加入适量盐酸，次氯酸钠分解释放出新生态的原子氯，可以在乳胶制品的表面形成一层光滑的氯化橡胶，同时也能延长制品的使用寿命。

4）水凝胶　医用乳胶制品残留的配合剂、蛋白质、隔离剂等存在安全隐患，有时会导致皮肤过敏或致癌。水凝胶主要是各种高分子聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酰胺等，与一定的黏合剂配合使用，可在乳胶制品的表面形成一层亲水性的高聚物保护膜，不再使用粉末状隔离剂。

6.11 芳香剂

芳香剂可使乳胶制品散发出芳香气味，从而避免其常带有的令人不愉快气味。常用的芳香剂与配合剂不发生反应，不影响制品的耐老化性能，并且耐酸碱，不易挥发。

1）氧化萘邻酮（香豆素）　白色结晶，有香味。相对密度0.95，熔点69～71℃。不溶于冷水，溶于热水、乙醇、乙醚和氯仿。乳胶制品常用的香料。

2）3-甲基-4-羟基苯甲醛（香兰素）　白色或淡黄色针状晶体，有香豆荚的特殊香气。相对密度1.056，熔点81～82℃。微溶于冷水，溶于热水、乙醇、乙醚。水溶液与三氯化铁作用呈蓝紫色。

其他常用的芳香剂还有水杨酸甲酯、柠檬醛苯乙酮、拢牛儿醇醋酸酯等。

6.12 其他配合剂

乳胶及其制品生产中常用的其他配合剂还包括以下几种。

1）隔离剂　主要是用于防止乳胶制品互相粘连的物质。常用的隔离剂有滑石粉、碳酸钙、云母粉、乳化硅油、改性淀粉等。

2）防腐剂　可使胶乳及某些配合剂避免细菌侵蚀、腐败变质及自然凝固而便于保存。如常用的防腐剂氨水、甲醛、硼酸等。

编写：谢邦互（四川大学）
钟杰平（广东海洋大学）
余和平（华南热带农产品加工设计研究所）



第7章　骨架材料

1　材质种类

骨架材料的材质包括多种类型，尤以各种纤维及其织物最为常见。纤维的性能是决定骨架材料性能的重要因素，以下指标常用于评价各种纤维的性能。

纤维的粗细度常用“纤度”来表示，有三种单位。旦（den或D）是长度为9 000 m的纤维所具有的质量克数。当密度一定时，旦数愈大，纤维就愈粗。而特（tex）或分特（dtex）表示长度为1 000 m的纤维所具有的质量克数（g）或分克数（1/10 g）。另一种表示单位为公支（N），也称支数，则是每一克重的纤维具有的长度米数。支数越大，纤维越细。它们之间可如下换算：

$$D=9\times tex=9\,000/N$$
$$tex=dtex/10=D/9=1\,000/N$$
$$N=9\,000/D=1\,000/tex$$

纤维材料在连续增加负荷的作用下，直至断裂时所能承受的最大负荷称为扯断强力（绝对强力），其单位是N。而每特纤维材料被拉断时所能承受的力称为相对强度，其单位是N/tex等。纤维在干燥状态和湿润状态下测定的强度常有较大差异。另外，环扣强度是指两根纤维相互套成环状后被拉断时测定的强度，结节强度是一根纤维在中央打节后被拉断时测定的强度。纤维的初始模量可反映其刚度，即材料受拉伸时，当伸长为原长的1%时所需要的应力，单位为N/tex等。纤维的断裂伸长率也是常用的性能指标，即试样在拉伸至断裂时长度比原长度增加的百分数。

纤维材料的吸湿性常用回潮率等指标表示，是纤维材料在标准温度和湿度条件下平衡后的吸水百分数。公称回潮率是为计重和核价需要而对各种纤维作统一规定的回潮率。

1.1　天然纤维

天然纤维是指来源于动物、植物及矿物的纤维，主要有以下几种。

1.1.1　棉纤维

棉纤维材料的组成物质主要是纤维素（占90%～94%），其次是水分、脂肪、蜡及灰分等。在棉纤维中，主要使用的是纤维长度为25～30 mm的优质长绒棉。

棉纤维的强度较低，湿态强度较干态强度稍高，断裂伸长率较低，与橡胶的黏合性能以及耐磨性较好。棉纤维的基本性能见表4.7-1。

表4.7-1　棉纤维的基本性能

性能	棉纤维
干态断裂强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	2.6～4.3
湿态断裂强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	2.9～5.6
湿/干强度比/%	110～130
相对环扣强度/%	70
相对结节强度/%	90～100
干态断裂伸长率/%	3～7
湿态断裂伸长率/%	—
初始模量/$cN\cdot dtex^{-1}$	59.8～81.8
回潮率（20℃，相对湿度为65%）/%	7
公称回潮率/%	11.1

棉纤维的耐高温性能较差，表现为随温度的升高，断裂强度下降，在120℃时强度下降35%；棉纤维在高温不软化，不熔融，在120℃的条件下5 h会发黄，到150℃即分解炭化。棉纤维在日光作用下，强度也会稍有下降。

棉纤维不溶于乙醇、乙醚、苯、丙酮、汽油及四氯化碳等一般溶剂，在浓酸或热稀酸作用下会分解，在冷酸中不受影响，在氢氧化钠溶液中膨润（丝光化），但不损伤强度性能。

由于棉纤维强力较低，纤维较粗，在要求强力较高的制品中，所需的帘线根数或层数较多，致使制品的重量和厚度增加，造成耐热和耐疲劳性能下降。故对大多制品而言，棉纤维不能满足橡胶工业的要求。

橡胶工业用的棉纤维主要以帘布和帆布两种织物形式使用。帘布是以合股组成的帘线作经线、用细单纱线作纬线织成的。帘布的主要部分为经线，纬线只起连接经线，使之保持均匀排列的作用。帘布常用作轮胎和胶胎的骨架层，其规格用代号表示，例如1098、1070、1040…等。代号的含义是：前两位数字表示单根帘线（经线）具有的强度指标（公斤），后两位数字则表示每10 cm宽帘布的经线根数。帆布是由密度相同的经纬线相交织成的平纹布。主要用作胎圈包布、胶管胶带包布、胶鞋布面等，其规格常以经线的纱号来表示，例如：21/3×21/4、21/2×21/3等。前面的数字为经线纱号（如21/3即经线是由3根21号单纱组成），后面的数字为纬线纱号（如21/4，即纬线是由4根21号单纱组成）。

1.1.2　麻纤维

麻纤维的组成物质与棉纤维相似，以使用苎麻和亚麻为主，前者主要用于胶管等制品，后者多用于胶带等制品。

麻纤维的主要性能是干、湿强度均较高，伸长率低，初始模数高，密度与棉相近。

1.1.3　毛纤维

毛纤维的组成物质主要为蛋白质，在橡胶制品中以使用羊毛纤维为主。毛纤维的主要特点是弹性好，吸湿率高，耐酸性好，但强度低，耐磨性和耐碱性较差。毛纤维主要用于地毯、印刷胶版等。

1.1.4　石棉纤维

石棉是一种纤维状矿物，橡胶用的石棉纤维主要为温石棉，它是一种含硅酸镁的蛇纹石。其化学组成大致是：二氧化硅39%～43%，三氧化二铝0～1.5%，三氧化二铁+氧化铁0.2%～0.5%，氧化镁40%～41.5%，氧化钙+氢氧化钠0%～0.3%，水13%～14.5%。石棉纤维的主要特性是：绝热，能防火，电绝缘性好，防腐强度极高，但耐酸性较差。其制品一般是与棉纤维的混纺制成。主要用于耐热、防火、电绝缘等制品。

1.2　化学纤维

随着轮胎使用条件的日益苛刻，棉、麻等天然纤维仅就强度性能而言已无法满足轮胎的需求，人们开始寻找强度更高的纤维骨架材料。相继出现的人造纤维和种类较多的合成纤维都经过化学处理或化学反应制成，可以统称为化学纤维，其用量和应用范围已远超过天然纤维。

1.2.1　人造纤维

人造纤维又称为人造丝，是利用自然界中的纤维素（如木材、棉短绒等）作原料，经化学处理与机械加工制成的一种纤维。其密度与棉纤维相近，主要品种有黏胶纤维和富强

（醋酸）纤维，橡胶工业中主要使用前者。

人造丝的弹性模量（初始模量）较高，回弹性不太高，延伸率（断裂伸长率）较低；耐磨性和耐疲劳性较差；耐候性良好，在日光作用下强度有所下降。强力人造丝的基本性能参见表4.7-2。

人造丝的吸湿率较高，且其强度和耐热性受水分的影响较大。其干态强度高，湿态强度低，高强人造丝的湿态强度为干态强度的70%～80%，这一点与棉纤维正好相反。这是由于人造丝的水化纤维素润湿后发生膨化，巨分子间的氢键被削弱，巨分子较易发生滑动所致；温度升高到100～120℃，强度不仅不下降，而且还因高温使纤维含水量降低，以致强度有所提高。如没有水分和氧气存在，则温度提高到130～150℃，纤维强度也不会发生明显变化，260℃以上时开始分解炭化。

表4.7-2 强力人造丝的基本性能

性能	强力人造丝
干态断裂强度/cN·dtex^{-1}	3.0～4.6
湿态断裂强度/cN·dtex^{-1}	2.2～3.6
湿干强度比/%	70～80
相对环扣强度/%	40～70
相对结节强度/%	40～60
干态断裂伸长率/%	7～15
湿态断裂伸长率/%	20～30
初始模量/cN·dtex^{-1}	96.8～141
回潮率（20℃，相对湿度为65%）/%	12～14
公称回潮率/%	13.0

人造丝和棉纤维相比，耐化学性能较差，易受酸的侵蚀（尤其是在温度较高时）：在短时间内于常温下用稀酸处理，无多大影响；但如经长时间处理，就易使纤维素巨分子发生裂解，物理力学性能也随之下降；如用浓无机酸处理，即使在常温下也能破坏纤维素，温度愈高，则破坏愈烈，甚至碳化；常温下受有机酸的影响较小。人造丝能在稀碱液内剧烈地膨胀；当有氧存在时，或在高温下，则其力学强度随着膨胀而急剧下降。能迅速地溶解在氢氧化铜铵溶液内，但对各种有机溶剂却是稳定的，且不溶于乙醇、乙醚、苯、丙酮、汽油和四氯化碳等一般溶剂。特别是在非极性有机溶剂（汽油、苯）内，几乎不发生膨胀。抗虫蛀，不耐菌蚀。

人造丝的物理力学性能优于棉纤维，由于纤维细长，高温强度损失较小，耐热性能好，导热性好，摩擦小，故使用时生热小，耐疲劳，而且能耐有机溶剂，所以广泛用于轮胎及其他制品中。但其最大缺点是容易受潮，受潮后强度显著下降。由于它与橡胶的黏着性差，需经浸胶处理。

人造丝帘布的规格通常有1650D、1650D/2、2200D和2200D/2等几种。

1.2.2 尼龙（聚酰胺）纤维

尼龙又称为锦纶和聚酰胺，是用低分子单体聚合制得的合成纤维，最常用于橡胶工业的聚酰胺纤维有脂肪族的尼龙6和尼龙66。前者由含6个碳原子的己内酰胺$H_2N(CH_2)_5CO$聚合而成，后者是由含6个碳原子的己二胺$H_2N(CH_2)_6NH_2$和6个碳原子的己二酸$HOOC(CH_2)_4COOH$缩聚而成。

尼龙是橡胶工业目前所用合成纤维中性能最好、用途最广的品种，它最突出的优点是耐磨性能极佳（优于其他一切纤维，比棉花或黏胶纤维约高10倍，比涤纶纤维约高四倍）；断裂强度高（比棉花高一倍多，比黏胶纤维高近两倍）；吸湿率较低，湿强度也很高，湿干强度比可达90%～95%；弹性高，在拉伸力作用下变形大，弹性模量低；耐疲劳性好（比人造丝高7～8倍）；屈挠性能好（其双折挠次，比黏胶纤维约高几十倍，比棉纤维高7～8倍，比其他合成纤维也高得多）。适于制造飞机轮胎和载重汽车轮胎。其缺点是尺寸稳定性差，变形大，耐热性和热稳定性差，随温度上升强度会下降，容易产生热收缩现象，耐光性能不好，长时间受日光照射后因高聚物聚合度下降而强度下降。同时，与橡胶的黏合性能不佳，需经浸胶处理，在浸胶时还要经热伸张处理。室温下，耐碱性很好；不耐酸，一般能溶解于浓无机酸、浓蚁酸、卤代醋酸、苯酚及其同系物中；加热时，可溶解于冰醋酸、甲酰胺、苯甲醇和氯乙醇中。与烃类、卤代烃化合物、醇类、酮类和醚类等不起作用。耐虫蛀，抗菌蚀，尼龙纤维的基本性能参见表4.7-3。

表4.7-3 尼龙纤维的基本性能

性能	尼龙6长丝	尼龙66长丝
干态断裂强度/cN·dtex^{-1}	6.4～8.7	6.4～8.7
湿态断裂强度/cN·dtex^{-1}	5.9～7.4	5.5～7.8
湿干强度比/%	84～92	85～90
相对环扣强度/%	70～90	70～90
相对结节强度/%	70～80	60～70
干态断裂伸长率/%	16～25	16～24
湿态断裂伸长率/%	20～30	21～28
初始模量/cN·dtex^{-1}	24～44	19～51
回潮率（20℃）/%		
相对湿度为65%	3.5～5.5	4.2～4.5
相对湿度为95%	8.0～9.0	6.1～8.0
公称回潮率/%	4.5	4.5

尼龙6与尼龙66纤维的性能各有特色。

尼龙66纤维的初始模量高于尼龙6。两者断裂强度大致相等，一般橡胶工业用尼龙长丝的断裂强度可达到0.8～0.9 N/tex，尼龙66经改性成高强度尼龙后断裂强度高于尼龙6，可达到1.1 N/tex。

尼龙6纤维的抗冲击性能和耐屈挠疲劳性能优于尼龙66，但其高温下的热收缩率也大于尼龙66。与尼龙6纤维相比，尼龙66纤维的回弹性好，蠕变低，即其尺寸稳定性更优。

尼龙66的软化温度和熔点比尼龙6高，即尼龙66纤维的耐热性优于尼龙6纤维。尼龙6长丝于180℃开始软化，215～220℃熔化，尼龙66长丝于230～235℃开始软化，250～260℃熔化。

尼龙66纤维的动态黏弹行为优于尼龙6纤维。尼龙6的滞后损失峰值出现时的温度比尼龙66约低10℃，且在此温度下的生热也稍高于尼龙66，表明尼龙66的耐热性及在动态受力状态下的生热（滞后性）均稍优于尼龙6。

尼龙帘线强度高、耐疲劳性好、黏合处理较容易，是制造载重斜交轮胎的理想骨架材料。美中不足是尼龙轮胎的平点现象较为严重，影响行驶的平稳性和乘坐的舒适性，曾有人开发过除尼龙6和尼龙66之外的其他尼龙品种以解决此问题。尼龙帘布的规格主要有840D/2和1260D/2两种。

1.2.3 聚酯（涤纶）纤维

聚酯纤维也称涤纶，它是由二元酸（对苯二甲酸）和二元醇（乙二醇）经缩聚成含酯基的一种合成纤维。主要的特

点是强度高，断裂强度稍低于尼龙纤维，高强聚酯长丝的断裂强度可达 0.70～0.82 N/tex，某些牌号聚酯长丝的强度已接近尼龙长丝的水平；湿态下强度几乎不损失，即湿强度和干强度大致相等；回弹性较好；初始模量高于尼龙，而低于人造丝；尺寸稳定性优于尼龙纤维，并已出现尺寸稳定型的聚酯；耐热性较好，优于其他纤维，于 238～240℃时软化，在 255～260℃时熔化，在 150℃条件下加热一周强度也仅损失 15%～30%；耐疲劳性不及尼龙，但优于人造丝；伸长小，断裂伸长率低于尼龙纤维，但高于人造丝；耐磨性优良，仅次于锦纶；抗冲击强度比尼龙高 4 倍，比人造丝高 20 倍；耐日光性和耐候性仅次于聚丙烯腈纤维，优于其他合成纤维，也优于棉纤维及人造丝。适于制造三角带、运输带、输油管等制品。其最大缺点是与橡胶的黏合性差，浸渍液中要添加专用黏合剂或采用二浴浸渍法，浸渍成本高于尼龙。聚酯纤维耐酸，不耐碱，在较浓或温度较高的碱液中会被破坏，在一定条件下，氨会与聚酯分子反应，使聚酯分子降解；对氧化剂及还原剂也很稳定；耐三氯乙烷、四氯化碳、丙酮、苯、甲苯、酒精、汽油及大多数石油产品，但氯仿溶液会稍使其溶胀，苯酚及其衍生物会使其显著溶胀，甚至溶解。抗虫蛀，耐菌蚀。聚酯短纤维和强力长丝的基本性能参见表 4.7-4。

表 4.7-4　聚酯纤维的基本性能

性能	聚酯短纤维	聚酯强力长丝
干态断裂强度/cN·dtex^{-1}	4.2～5.7	5.5～7.9
湿态断裂强度/cN·dtex^{-1}	4.2～5.7	5.5～7.9
湿干强度比/%	100	100
相对环扣强度/%	75～95	75～90
相对结节强度/%	—	80
干态断裂伸长率/%	35～50	7～17
湿态断裂伸长率/%	35～50	7～17
初始模量/cN·dtex^{-1}	22～44	79～141
回潮率（20℃）/%		
相对湿度为 65%	0.4～0.5	0.4～0.5
相对湿度为 95%	0.6～0.7	0.6～0.7
公称回潮率/%	0.4	0.4

从橡胶骨架材料要求的各主要性能看，可把聚酯纤维看作性能介于人造丝与尼龙之间的纤维材料。

聚酯帘布的规格主要有 1000D/2，10000D/3，1100D/3 等几种。

1.2.4　维纶（俗称维尼纶）

维纶是由醋酸乙烯经过聚合、醇解而制得的一种聚乙烯醇纤维。因在制成纤维的过程中，需用醛类（多为甲醛）处理，故也称为聚乙烯醇缩（甲）醛纤维（PVA）。

其主要特点是强度较高，高强度的维尼纶牵切纱的断裂强度可达到 8.5 cN/dtex；湿态强度比干态强度低 10%～25%；干态耐热性较好，湿态下，当温度达 115℃时产生显著收缩；软化温度为 215～220℃，熔点不明显；耐磨性良好，接近尼龙；耐光性很好，长期受日晒后强度几乎不降低；耐酸碱性较好，但不耐强碱，浓盐酸、硫酸和硝酸会使其膨润或分解，在酚、热吡啶、甲醛和浓甲酸中膨润或溶解，在一般有机酸、醇醚、酯及石油等溶剂中不溶解；长期放在海水及土中，对性能也不受影响；不虫蛀，耐菌蚀；伸长小，与橡胶的黏着性好（稍逊于棉纤维而优于其他纤维，也需进行浸渍处理），成本低，适用于胶管、胶带、胶鞋等制品中使用。其缺点是耐湿热性和耐疲劳性较差，而且发硬，使生产操作困难。维尼纶短纤维和强力长丝的基本性能见表 4.7-5。

表 4.7-5　维尼纶纤维的基本性能

性能	维尼纶短纤维	维尼纶强力长丝
干态断裂强度/cN·dtex^{-1}	6.8～10.0	6.0～9.5
湿态断裂强度/cN·dtex^{-1}	5.3～8.5	5.0～8.5
湿干强度比/%	78～85	75～90
相对环扣强度/%	65～70	40～50
相对结节强度/%	35～40	62～65
干态断裂伸长率/%	9～17	8～22
湿态断裂伸长率/%	10～18	8～26
初始模量/cN·dtex^{-1}	62～115	62～220
回潮率（20℃）/%		
相对湿度为 65%	4.5～5.0	3.0～5.0
相对湿度为 95%	10.0～12.0	10.0～12.0
公称回潮率/%	5.0	5.0

维纶纤维用作骨架材料有两种形式：牵切纱（长丝）和短纤维。牵切纱强度高，可加工成帘布、线绳和胶管纱等。短纤维强度稍低，在短纤织物表面有短纤头露出，较为粗糙，有利于与橡胶黏合，也可与棉纤维或聚酯短纤维混纺成纱，加工成胶管纱、胎圈芯包布或 V 带外包布等，也可用于织造帆布或整体带芯。

维纶帘布的规格主要有维－1（4087D）和维－2（4180D）两种。

1.2.5　丙纶

丙纶即为聚丙烯纤维，是由丙烯聚合而成的合成纤维。丙纶是织造橡胶工业用垫布的好材料，但由于丙纶的耐热性及与橡胶的黏合性很差，难以用来制造橡胶制品的增强材料。

丙纶的密度轻于其他任何纤维（比尼龙轻 20%，比棉或聚酯轻 40%）。

丙纶的断裂强度可达 8.0 cN/dtex，与高强度尼龙纤维或聚酯纤维的强度相当。高强度丙纶纤维的断裂强度可以达到 11.5 cN/dtex，仅低于芳纶纤维。

丙纶的吸湿率极低；湿态下丙纶纤维强度没有损失，湿强度与干强度大致相等；回弹性与聚酯纤维相近；初始模量较低（18～40 g/D）。丙纶纤维的基本性能见表 4.7-6。

表 4.7-6　丙纶纤维的基本性能

性能	丙纶纤维
干态断裂强度/cN·dtex^{-1}	2.6～7.0
湿态断裂强度/cN·dtex^{-1}	2.6～7.0
湿/干强度比/%	100
相对环扣强度/%	70～90
相对结节强度/%	—
干态断裂伸长率/%	15～35
湿态断裂伸长率/%	15～35
初始模量/cN·dtex^{-1}	16～35
回潮率（20℃，相对湿度为 95%）/%	0～0.1
公称回潮率/%	0



丙纶的软化温度为140~165℃，熔点，为160~170℃；高温时易氧化，热稳定性差，耐高温和耐寒性均较差；100℃时的收缩率为5%，130℃时的热收缩率为5%~12%；耐磨性与聚酯纤维接近，但不及尼龙；耐光性能较差，日光曝晒会损失强度。

丙纶耐化学腐蚀性良好，不受无机酸、碱的腐蚀，也不溶于一般有机溶剂。抗虫蛀，耐菌蚀。

1.2.6 芳纶纤维（或称Kevlar纤维）

芳纶纤维是一种高强度的芳香族聚酰胺纤维，芳香族聚酰胺纤维家族中用作橡胶制品骨架材料的主要是聚对苯二甲酰对苯二胺纤维（芳纶1414）和聚对苯甲酰胺纤维（芳纶14）。

芳纶1414的断裂强度为19.5~22.0 cN/dtex，弹性模量达475 cN/dtex。其强度约为钢丝的7倍，模量为钢丝和玻璃纤维的2~3倍，约为尼龙纤维的10~12倍，聚酯纤维的5~6倍，因而被称为“有机钢丝”或“合成钢丝”，但其密度只是钢丝的20%。芳纶14的断裂强度稍低于芳纶1414，但弹性模量却是所有合成纤维中的最高者。芳纶纤维有优异的耐高温性，在很宽的温度范围内（从-45~200℃）仍能保持十分稳定的机械性能。由于芳纶属热固性纤维，几乎不存在收缩与蠕变，在使用时尺寸稳定性极好，耐疲劳，且耐腐蚀，不易水解和氧化；芳纶纤维虽不易与橡胶黏合，但经专门的浸渍处理后，可获得与橡胶的良好黏合，是一种很理想的骨架材料。两种芳纶纤维的性能参见表4.7-7。

表4.7-7 芳纶纤维的性能

性能	芳纶1414	芳纶14
断裂强度/cN·dtex⁻¹	19.1~22.0	14~15
断裂伸长率/%	3~5	1.6
初始模量/cN·dtex⁻¹	420~480	>900
200℃，48 h后强力保持率/%	90	—

1.2.7 其他合成纤维

1）聚间苯二甲酰间苯二胺纤维　聚间苯二甲酰间苯二胺纤维（HT-1）是由间苯二甲酰氯和间苯二胺聚合而成的。它是芳香族聚酰胺纤维中的主要品种之一，也可用作橡胶骨架材料。

这种纤维的性能是强度较高、延伸率较低，初始模数高，耐热和热稳定性好（在260℃下经1 000 h后仍保留65%~75%的强度，沸水中收缩率为1.5%~2%），化学稳定性好，耐辐射；但与橡胶黏着性较差。

2）聚对苯二甲酰己二胺纤维　聚对苯二甲酰己二胺纤维（聚酰胺-6T）是由对苯二甲酸（或对苯二甲酰氯）和己二胺聚合而成的。

聚酰胺-6T纤维兼有锦纶和涤纶纤维的性能，其强度介于锦纶6和锦纶66之间（工业用长丝强度可达85 g/D）；初始模数在锦纶66和涤纶之间；高温下强度及延伸性良好，尺寸稳定性与涤纶相同，回弹率与吸湿率近似锦纶66；耐磨性与锦纶66、涤纶相同；耐碱性好；耐紫外线性好；耐热性良好，在150℃加热5 h强力保持不变，在220℃加热5 h强力保持60%，适于和棉混纺。

3）聚己二酰间亚苯基二甲基胺纤维　聚己二酰间亚苯基二甲基胺纤维（MXD-6）是由间苯二甲胺与己二酸盐缩聚而成的。

MXD-6纤维具有锦纶和涤纶纤维两者之间的性能，其强度较高，尺寸稳定性好，耐热性在锦纶6和锦纶66之间，黏着性较好。

4）聚碳酸酯纤维　聚碳酸酯纤维是由碳酸二苯酯和2，2-双（4-羟基苯基）丙烷聚合而成的，因此，又叫2，2-双（4-羟基苯基）丙烷聚碳酸酯纤维。

其性能为初始模量高，延伸率较低，回弹性好，耐疲劳、耐热性好（比涤纶还好），耐酸性比涤纶、锦纶纤维好，电绝缘性好；耐碱性不及涤纶。其性能指标是：强度4 g/D，延伸率20%~40%，初始模量3 920~5 880 MPa，吸湿率0.1%~0.5%，相对密度1.2，熔点222~230℃，沸水收缩率0.2%。

5）聚甲醛和共聚甲醛纤维　基本原料是高纯度的无水甲醛或三聚甲醛。其性能为强度高，耐磨性好（优于锦纶），耐碱性好，耐酸性不太好。其性能指标如下：强度5~10 g/D；延伸率10%~40%；初始模量50~125 g/D；吸湿率0.2%；相对密度1.425；熔点175℃；可耐150℃的温度。

6）聚酰胺6（或66）与聚酯混抽纤维　由70%聚酰胺6（或66）与30%聚对苯二甲酸乙二酯组成的聚酰胺/聚酯混抽纤维（Source），是这类纤维中具有代表性的品种。

Source纤维的性能如下：强度高，初始模量为锦纶6的两倍；耐酸碱、耐日光、耐磨性与普通聚酰胺纤维相近。

7）脂肪族与芳香族聚酰胺混抽纤维　脂肪获聚酰胺纤维全是由亚甲基链构成的，因此存在延伸大、初始模量低、尺寸稳定性和热稳定性不佳等缺点。为改进上述性能，考虑引入含苯环的链，故将脂肪族与芳香族聚酰胺纤维混抽。如由72%的聚酰胺66和28%的芳香族聚酰胺（以间苯二甲酸为基础）而制得的聚酰胺N-44G纤维及由67%脂肪族聚酰胺和23%的芳香族聚酰胺而制得的聚酰胺X-88纤维等。

这种纤维的性能为初始模量较高，延伸率较低，强度比锦纶66稍低，其他性能不突出；缺点是受水分影响较大。

1.3 玻璃纤维

玻璃纤维（简称玻纤）是由玻璃拉丝制成的人造无机纤维，按化学组成可分为：含碱玻璃纤维（含碱量为10%~20%）、中碱玻璃纤维（含碱量6%~10%）、低碱玻璃纤维（含碱量2%~6%）、无碱玻璃纤维（含碱量0.5%~2%）及含特种成分的特种玻璃纤维等几类。橡胶工业主要使用无碱和低碱玻璃纤维。无碱玻璃纤维的主要成分为二氧化硅、氧化钙、氧化铝、氧化硼、氧化镁及少量的钠、钾的氧化物等。

玻璃纤维的密度2.52~2.55 g/cm³；具有强度高（比强度高于其他一切纤维），断裂强度5.7~13.0 cN/dtex；湿/干强度比85%~95%；20℃和相对湿度为65%时吸湿率为0；模量高，初始模量200 cN/dtex；扯断伸长率低，断裂伸长率3%~5%；尺寸稳定性好；耐腐蚀、绝缘、耐热、导热性能好等特点。在橡胶制品加工及使用温度下，强度不损失。在300℃×24 h条件下强力下降20%，在480℃下强力下降30%，846℃下熔融。玻璃纤维的缺陷是耐屈挠疲劳性、耐磨性差（单丝间相互摩擦会损伤纤维）并与橡胶的黏着性很差，但经专用浸渍处理后，这些缺点可能得到显著的改善。玻璃纤维的基本性能参见表4.7-8。

表 4.7-8 玻璃纤维的基本性能

性能	玻璃纤维
断裂强度/cN·dtex⁻¹	5.7～13.0
湿干强度比/%	85～95
相对环扣强度/%	30～60
相对结节强度/%	12～25
断裂伸长率/%	3～5
初始模量/cN·dtex⁻¹	200
吸湿率（20℃，相对湿度为 65%）/%	0

玻璃纤维除了对氢氟酸和热磷酸发生作用外，不受油类、大部分酸类和腐蚀性蒸气的影响；但弱碱的热溶液与强碱的冷溶液对其有腐蚀作用。玻璃纤维不溶于有机溶剂。耐虫蛀，抗菌蚀。

在橡胶制品中主要是利用玻璃纤维耐高温及耐化学腐蚀的特性，制造耐高温的胶管、胶布及胶板等制品，也可用作受屈挠较小的骨架层（如带束斜交轮胎的缓冲层等）。

玻璃纤维帘布的规格主要有 128N5/0（128 公支 5 股不加捻）和 256N10/0（256 公支 10 股不加捻）等两种。

1.4 钢丝

钢丝是优质钢（含碳 0.63%～0.73%、锰 0.45%～0.6%及少量的硅、硫、磷、铬、镍、铜等成分），经冷拉拔丝（或熔喷）制成。它具有强度大（比棉帘线高 14～15 倍）、耐热性高、导热性好、变形小等特点，因此适用于制作大型轮胎、强力运输带等制品。但弹性、耐疲劳性较差，不易与橡胶黏着。为了提高它与橡胶的黏着性，通常要在钢丝表面镀以黄铜（其镀层成分为铜 70/锌 30）。

纤维增强材料要求的所有性能（如抗拉强度、拉伸/压缩模量、耐疲劳性以及与橡胶的黏合等），钢丝帘线都能很好地综合平衡之。因此，钢丝帘线当然成了轿车子午线轮胎带束层的主要增强材料，它也是载重子午线轮胎带束层和胎体的主要增强材料。

为了满足增强材料轻量化的要求，近年来钢丝帘线的强度不断提高。提高钢中的碳含量至 0.8%～0.9%，就会使碳化三铁（Fe_3C 或碳化铁体）的含量增加，它会阻碍位错运动从而提高强度。高强度钢丝帘线的抗拉强度可以达到 2 900～3 300 MPa（2.9～3.3 GPa），拉伸模量可以达到 200 GPa，而且已实现工业化生产。

钢丝帘线的规格视各种用途而定，如用于胎身层的是由 39 根单丝捻成，单根帘线的强力在 150 kg 以上，帘线直径为 1.16～1.20 mm，缓冲层用的是 21 根单丝捻成，单根帘线的强力在 80 kg 以上，帘线直径为 0.80～0.90 mm。

2 织物结构

2.1 帘线和帘布

帘线是由化纤长丝束或 3～5 股棉纱初捻形成股线，再由 2 或 3 股合并的股线复捻而成。帘布是由帘线作为经线，棉纱作为纬线织造而成。经线用于承受所承载的全部负荷，纬线仅用于连接经线和保持经线在帘布中均匀分布。

对帘布的性能要求是：强力高，耐疲劳，耐冲击，延伸率尽可能低，耐热和热稳定性好，与橡胶黏着性好，耐老化，易加工等。

2.2 帆布

帆布从材料来看常有棉帆布、人造丝帆布、尼龙帆布、聚酯帆布、聚酯-棉混纺帆布、聚酯-尼龙混纺帆布、维尼纶帆布等。帆布的织物结构可分为平纹帆布、牛津纺帆布、斜纹与破斜纹组织帆布。

1）平纹帆布 平纹帆布是由一根经线与一根纬线交织而成（结构见图 4.7-1），适用于轻量级别输送带。

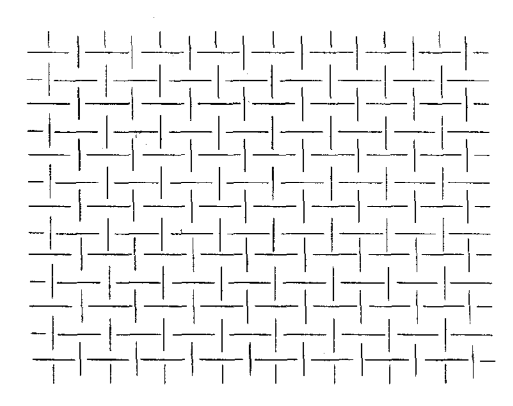


图 4.7-1 平纹帆布结构图

2）牛津纺帆布 牛津纺帆布是由二根经线与一根（或两根）纬线交织而成（结构见图 4.7-2），这种织物的抗撕裂性好，有增强胶带横向抗撕裂性能的功效。适用于重量级别输送带。

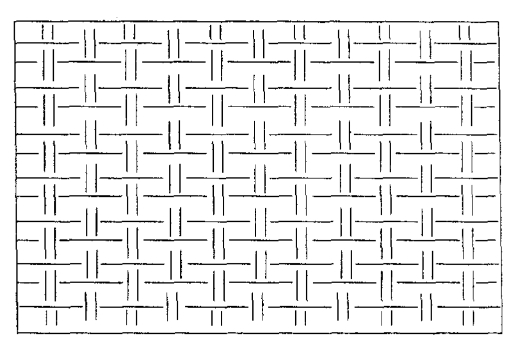


图 4.7-2 2×1 牛津纺帆布结构图

3）斜纹组织帆布 斜纹组织帆布是两根经线和两根纬线交替织造而成。特点是相邻的两根经线和纬线错位交织，且每 4 根经纬线才重复一次，形成一个组织单元，故织物牢固，经纬线不易滑动，撕裂强度高，可减少所用帆布层数。适用于制造重量级别输送带。（结构见图 4.7-3）

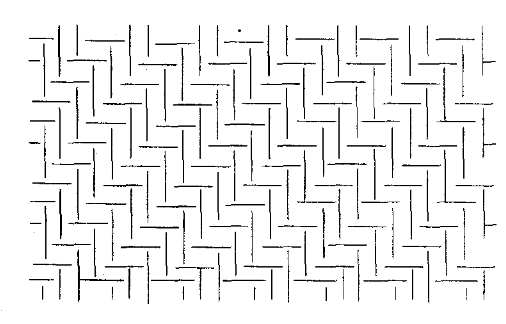


图 4.7-3 2×2 斜纹组织帆布结构图

4）破斜纹组织帆布 破斜纹组织帆布与斜纹组织帆布的不同在于每一组织单元的第 3 和 4 根线的织法相反，使每两根纬线中必有一根与经线形成结点，增大了结点数量，提高了织物的紧固强度，有利于增大输送带的接头强度。（结构见图 4.7-4）

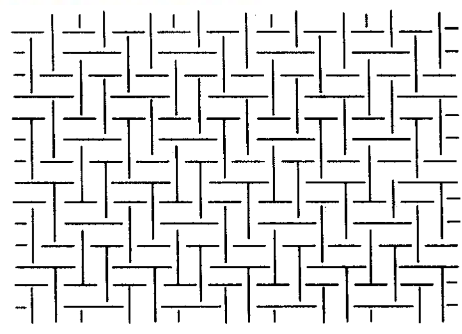


图4.7-4 2×2破斜纹组织帆布结构图

2.3 直经直纬织物

直经直纬结构织物的结构特点是两层纬线一层经线，且经、纬线分别处于3个层面上，不相互交织，连接经线（一般线密度远小于经线线密度，亦称吊线）弯曲缠绕在处于经线上、下层的纬线上起连接作用。直经直纬织物由于经、纬线分别处于一个层面、不相互交织，因此经、纬线均呈笔直状态，无织缩，经、纬线的强度效率最高。与帘布相比，直经直纬织物更有整体性且纬向更硬挺，可使输送带采用机械紧固法接头。此外，由于纬向强度高（双层纬线），输送带的抗冲击性能优于帘布增强的输送带。直经直纬织物的经线为二次加捻而成的线绳，纬线为一次加捻的高密度纱线，吊线为一次加捻的低密度纱线。

2.4 网眼式织物

网眼式织物的经向为较细的两股帘线，纬线穿过经线的两根股线之间，多为高线密度的聚酯或尼龙线绳。这种织物可以提高抗横向撕裂性能，克服因经纬线密度小而造成的易滑动变位的缺点，又称为防纬向撕裂织物。

2.5 整体带芯

整体带芯又称紧密结构织物，其组织结构很复杂，是一种由经纬线的复合层构成的结构复杂的织物，可为双层经线和三层经线织造而成。

3 应用范围

3.1 轮胎

用于轮胎的骨架材料，其织物结构主要是帘布，其纤维材质可为棉、人造丝、尼龙、聚酯、芳纶等。各种帘布的特点如下。

1）棉帘布　棉帘布的优点是湿态下断裂强力高（与干态相比）、无热收缩、浸渍处理工艺简便（无需RFL浸渍液浸渍）。但由于棉帘线的断裂强力较小，因此帘线较粗，帘布经线密度较大，使其增强轮胎的胎体较厚、质量较大，不利于散热及节油。我国已很少生产。

2）人造丝帘布　人造丝帘线断裂强度比棉帘线高、扯断伸长率较低、模量高、几乎不存在干热收缩，尺寸稳定性极佳，而且其耐热性能较好，浸渍处理较容易（只需RFL浸渍处理，且对胶乳种类要求不高）。缺点是易吸湿且湿态强力低，耐疲劳性能不好。人造丝帘线是制造高性能轿车子午线轮胎的优良骨架材料，在欧洲仍大量使用。

3）尼龙帘布　尼龙帘布强力高、耐疲劳和耐冲击性能好、滞后损失小。广泛用于斜交轮胎的胎体、缓冲层及子午线轮胎的冠带层，特别是大中型载重轮胎、工程机械轮胎、航空轮胎、越野轮胎等使用条件苛刻的轮胎中。尼龙帘布还是轮胎小部件的骨架材料，如胎圈包布、胎圈芯包布、胎圈加强层用布、肩带条等。尼龙帘布的变形大、模量低、尺寸稳定性差，增强轮胎易出现平点现象，影响乘坐舒适性。尼龙帘布是我国轮胎行业应用量大、面广的产品，我国轮胎帘布总消耗量中尼龙帘布约占85%～90%。

4）聚酯帘布　聚酯帘布具有强力高、扯断伸长率低、模量高、尺寸稳定性好等优点，耐热性和热稳定性虽不及人造丝，却优于尼龙。聚酯帘布的缺点是：遇胺类物质会发生化学降解，使强力下降，因此采用聚酯作轮胎骨架材料时，硫化促进剂品种的选择尤为重要；聚酯帘线的滞后损失较大，在轮胎承受大负荷作用和高速运转时，生热较大，因此聚酯适用于轿车和轻型载重轮胎，而不适用于中型和重型载重轮胎；聚酯大分子表面缺少能与橡胶发生键合的活性基团，因此聚酯帘布的浸渍热处理比尼龙复杂，在浸渍液中除传统的RFL外还要添加专用黏合剂或采用二浴浸渍工艺处理，浸渍成本高于尼龙。聚酯帘布在开发初期曾用于载重带束斜交轮胎，现在主要用于子午线轮胎，可制造Z速度级的轿车轮胎。

5）芳纶帘布　芳纶帘布具有高强度、高模量、耐高温、变形小、几乎无热收缩、蠕变低、耐疲劳性较好和耐化学品等优点。在子午线轮胎中，芳纶可以用作任何部位的骨架材料，芳纶纤维与树脂一起可制成轮胎胎圈，在工程机械斜交轮胎中可用作缓冲层骨架材料。

在欧美轮胎制造业中，芳纶已形成一定用量，管带类橡胶制品中用量更多。我国在工程机械轮胎中采用芳纶作缓冲层骨架材料，有时也将芳纶用作轻型载重子午线轮胎的胎体材料。芳纶帘布的售价是其在轮胎工业中扩展应用的重要影响因素。

6）维尼纶帘布　维尼纶帘布的强度高、尺寸稳定性较好、耐干热性能较好，但耐湿热性能较差。

3.2 输送带

输送带是用于输送块状、粒状、粉状等物料的橡胶带，其带芯多为抗拉的骨架材料，需承受输送带工作时的全部张力（负荷），应具有必要的强度和刚度。输送带一般是在抗拉层的上、下贴覆盖胶保护层，抗拉层与保护层之间需要足够的层间黏合强度。

输送带用纤维骨架材料包括帘布、各种织法的帆布、直经直纬织物、整体带芯、尼龙（或聚酯）片基（某些轻型输送带用）、钢丝绳增强输送带用防横向撕裂织物。普通输送带一般采用多层挂胶帆布，特种输送带可用钢丝绳、网或整体的厚型织物。

1）帆布　输送带用帆布除要求具有足够高的强度外，还要求经向具有良好的尺寸稳定性，纬向具有一定的回弹性，即受力后有一定的可恢复性。帆布经向的尺寸稳定性保证输送带在使用期间的尺寸稳定性，防止因变形过大而产生松懈，从而降低传送效能；纬向的回弹性可保证输送带具有一定的成槽性，确保被传送的物料不会向带体两侧遗撒。帆布具有一定的强度，可使输送带的厚度减小，从而减小输送带质量，有利于降低传动能耗。

①棉帆布　棉帆布是输送带最常用的骨架材料，虽然其强度、厚度及质量不如化学纤维，但其与输送带带体橡胶易于黏合，无需浸渍处理，在用于生产输送带之前，用刮胶或擦胶法涂上胶浆即可。

②人造丝帆布　人造丝帆布的强度及尺寸稳定性均优于棉帆布，但与橡胶的黏合性能不及棉帆布，要经过浸渍处理才能满足输送带使用要求。浸渍剂中胶乳品种的选择不像合成纤维织物那样严格，NR胶乳、SBR胶乳、丁吡胶乳均可使用，通常采用三元共用胶乳浸渍体系。

③尼龙帆布　尼龙帆布具有强度高、纬向断裂伸长率

大且有一定的可恢复性、质量和厚度较小等优点。缺点是经向尺寸稳定性差，但通过采用低伸长尼龙束丝作经线，可在一定程度上得以改善。尼龙帆布与输送带带体橡胶的黏合性能比人造丝帆布差，但通过提高间苯二酚－甲醛－胶乳（RFL）浸渍液中丁吡胶乳的比例及 RFL－浸渍液浓度，则可获得理想的黏合效果。

④ 聚酯帆布　以聚酯束丝为经线、聚酯棕丝为纬线制成的帆布可作为 PVC 橡塑轻型输送带的骨架材料，这种帆布的经线在织布前要加捻，相邻经线捻向相反。

⑤ 聚酯－尼龙交织帆布　聚酯－尼龙交织帆布的经向尺寸稳定性良好、纬向弹性好，是输送带广泛使用的骨架材料，但其浸渍处理比人造丝或尼龙帆布困难，RFL 浸渍液中要添加专用黏合剂且应全部使用丁吡胶乳，可采用二浴浸渍处理方法。

⑥ 聚酯－棉混纺帆布　聚酯－棉混纺帆布是棉帆布的替代品，利用聚酯纤维强度较高和棉纤维与橡胶黏合性能较好的优点，将不适宜织造棉帆布的低等级棉纤维与聚酯短纤维混纺成纱后织成聚酯－棉混纺帆布。

⑦ 维纶帆布　维纶帆布的强力高、耐磨性好、化学稳定性好，但耐湿热性能较差，而且维纶帆布经 RFL 浸渍处理后发硬，虽不影响物理性能，但工艺性能不佳。

2）帘布　帘布增强输送带比帆布输送带更具性能方面的优势。由于帆布经、纬线的线密度相差不大，在织造过程中不可避免地产生织缩，因此帆布的强力损失较大，且尺寸稳定性不好。

帘布的经、纬线线密度相差较大，纬线线密度较小，经线几乎呈直线状，无织缩问题，因此强度效率大大提高，尺寸稳定性也更好，是输送带的理想骨架材料。

欧美地区大量采用以聚酯和尼龙为经线、尼龙为纬线的帘布作输送带的骨架材料。输送带用帘布和轮胎用帘布的结构相同，但经、纬线的线密度均大大高于轮胎用帘布，其经线实际上相当于 V 带用线绳，纬线相当于力车轮胎用单股帘线，但不加捻，因此纬向亦有一定的强度。

3）直经直纬织物　直经直纬织物由于经、纬线分别处于一个层面、不相互交织，因此经、纬线均呈笔直状态，无织缩，经、纬线的强度效率最高。与帘布相比，直经直纬织物更有整体性且纬向更硬挺，可使输送带采用机械紧固法接头。此外，由于纬向强度高（双层纬线），输送带的抗冲击性能优于帘布增强的输送带。直经直纬织物的经线为二次加捻而成的线绳，纬线为一次加捻的高密度纱线，吊线为一次加捻的低密度纱线。

4）整体带芯　整体带芯又称紧密结构织物，是一种由经纬线的复合层构成的结构复杂的织物，专用于煤矿巷道 PVC 阻燃输送带。

整体带芯以白坯布形式出厂，用户自行浸渍添加了阻燃剂的 PVC 乳液并固化热处理。其所用纤维材料品种广泛，国外一般采用聚酯或芳纶作经线，有的表面还以棉纱覆盖，以利于与带体的粘合，纬线多为尼龙或棉纱。

输送带用整体带芯一般采用锦纶（纬向）和涤纶（经向）编织而成。

5）钢丝绳　钢丝绳输送带用防纬向撕裂织物是网眼织物，经线为尼龙帘线，纬线为聚酯线绳或尼龙线绳（最好为尼龙 66），采用这种织物可使纬向的柔韧性及成档性好。

钢丝绳芯输送带以规定间距纵向排列的多根钢丝绳为带芯抗拉体，其钢丝绳一般采用硫、磷含量均低于 0.030% 的高碳钢拉制的钢丝，经镀铜或镀锌后，再合股捻制而成。

3.3　传动带

传动带是用于传递机械动力的橡胶带，按其形状等特征分为平型传动带、V 形传动带和同步齿形带。

3.3.1　平型传动带

平型传动带是横截面形状为矩形或近似矩形的胶带，靠带面与带轮缘面的摩擦传递机械动力。平型传动带的结构与输送带基本相似，都由胶布贴合而成，但平带的特点是无覆盖胶。

普通平型传动带传动速度比较小，其骨架材料为挂胶帆布多层粘合成形。棉帆布有一定的强度，可用于普通平带，而采用维棉混纺帆布、维棉交织帆布可使拉伸强度较高。

高速平型传动带适于高速机械传动，其环形带芯可采用拉伸强度较高的人造丝、锦纶、涤纶等帘布，涤纶、锦纶、钢丝等线绳，经热拉伸的聚酰胺片芯，编织整芯等制得。常用涤纶绳芯的规格和性能见表 4.7-9，处理后的聚酰胺片基的力学性能见表 4.7-10。

表 4.7-9　涤纶绳的规格和性能

平带型号	绳的结构	绳的直径 /mm	绳的强力/ N·根$^{-1}$≥	捻度		扯断伸长率/% <
				初捻	复捻	
0.8H	2×3	0.3	30	516	300	14
1H	3×3	0.4	50	420	227	14
1.5H	5×3	0.6	80	380	208	14
2H	9×3	0.7	180	350	172	14
2.5H	14×3	0.9	250	320	164	14
3H	5×4×3	1.0	350	260	125	14

表 4.7-10　处理后的聚酰胺片基的力学性能

片基厚度/mm	扯断强度/kN·（2.5 cm）$^{-1}$	扯断伸长率/%
0.4	≥2.94	20～30
0.8	≥4.95	20～30

无炭黑胶料的平型动力传动胶带可采用棉帆布，以使带体美观，操作方便。维尼纶帆布或维－棉混纺纱帆布既有一定的尺寸稳定性，又易于与橡胶黏合，是平型传动胶带较为理想的骨架材料。大功率动力传动带以棉帆布为骨架材料时需采用重型帆布或通过增大帆布层数获得足够的强度，但由于带体厚且质量较大，使传动带的屈挠性变差，传动能耗增大，因此最好采用聚酯帆布。

3.3.2　V 带

V 带是横截面形状为等腰梯形的胶带，靠两个侧面与带轮摩擦传递动力，也称三角带。其应用特点是传递功率大，速度高，占据空间小。V 带可用帘布或线绳作为抗拉体（带芯），常由多层帘布或单排线绳构成。

1）包布式 V 带　包布式 V 带的外层有包布，V 带包布的作用是保护带体。使之成为完整的整体。由于包布直接与带轮接触（包布式 V 带），因此耐磨性是对包布的重点要求。国内 V 带采用以棉纱、维/棉或聚酯短纤维/棉混纺纱制成的轻型帆布为包布，通常不采用纯化纤帆布，织物结构为平纹。国外 V 带包布通常采用广角帆布（即经纬线交角不是通常的 90°），其耐磨性较普通帆布更好。

包布式 V 带采用的帘布多为聚酯帘布或维尼纶帘布。聚酯帘布在浸渍热处理工艺中应适当加大拉伸负荷，使其断裂伸长率控制在 12% 以下，以保证 V 带有足够的尺寸稳定性。

包布式 V 带用线绳（软线绳）多采用聚酯线绳，国外也有一定量的芳纶线绳、人造丝线绳、维尼纶线绳和尼龙线绳。芳纶软线绳主要用于农业机械 V 带、油田钻机 V 带或其他大功率、低伸长率传动胶带。



2) 切割式 V 带　切割式 V 带的侧面无包布（为切割面）。切割式 V 带所用线绳（硬线绳）要求有整体性，需要对线绳做硬化处理。另外，要求硬线绳的尺寸稳定性比软线绳更好，即断裂伸长率及干热收缩率更低。

切割式 V 带普遍采用聚酯硬线绳，而芳纶硬线绳主要用于有特殊要求、价值较高的胶带。聚酯硬线绳可用普通聚酯长丝制造，若采用尺寸稳定型聚酯长丝，无疑会使线绳的综合性能更佳。

3.3.3 同步齿形带

同步齿形带具有带齿形的工作面，可通过与带轮的齿槽啮合而传递动力。也称为同步带。同步带综合了平型动力传动带和齿轮传动带的优点，传动比准确且噪声低，适合于要求精密传动比的机件。其抗拉层是由抗拉强度高、伸长率小的纤维材料或金属材料组成，以使同步带在传动过程中节线长度基本保持不变；带与带轮之间在传动过程中没有滑动，从而保证主、从动轮间呈无滑差的同步传动。

同步带用线绳除应具备 V 带线绳的各项性能外，对尺寸稳定性有较高的要求。同步带抗拉层材料要求定伸应力高，伸长率低，热变形小。

同步带常采用芳纶纤维线绳、玻璃纤维线绳或钢丝绳。微型同步带也可采用聚酯线绳，聚氨酯同步带用线绳无需进行浸渍处理，成品胶带透明美观。

同步带所用线绳通常需有较高的捻度，应对同步带线绳进行硬化处理，且使相邻线绳的捻向相反，以消除捻应力，否则易使同步带扭曲变形。玻璃纤维浸渍处理较其他化学纤维线绳复杂，一般的 RFL 处理的黏合效果不佳，需在浸渍液中添加硅烷偶联剂等材料。

同步带用包布。从制造技术角度讲，同步带包布类似于切割式 V 带包布。同步带成形时为环形平带，硫化时把带坯套在外表面有齿沟的模具上，外面加压硫化，通过胶料流动形成带齿。因此，同步带顶面包布（外平面包布）可用 V 带包布，而底面（齿面）包布有别于普通包布，要求有足够的弹性，以保证硫化时形成完整的带齿。

高弹性包布是以高弹合成纤维束丝（如尼龙、聚酯弹性丝，单丝线密度很低）织成斜纹组织，其经向断裂伸长率约为 50%，纬向断裂伸长率可高达 150% 以上，最高可达 300%，可以很好地满足同步带的生产要求。

3.4 胶管

胶管通常用于在压力下输送流体。胶管用骨架材料的作用主要是提高胶管的强度和刚度。主要有线材和织物两大类，其中线材有纤维线材和金属线材两类；织物也有帆布和帘布两类。

胶管中常用的纤维线材有棉线和化纤线。后者包括人造丝、维纶、锦纶、涤纶和玻璃纤维线等。金属线材包括钢丝、铁丝、不锈钢丝及铜丝、铝丝等。

胶管用帆布的组织结构有平纹、斜纹和方平等多种形式，较为常用的是平纹结构，其经、纬线一般呈 90°交织，有较高的强密比，织物强度高于斜纹结构的帆布。胶管常用的帆布有棉帆布和化纤帆布两类，化纤帆布又有维纶或维棉混纺、锦纶、涤纶等多种，尤以维纶或维棉混纺使用最多。表 4.7-11 和表 4.7-12 分别为胶管用棉帆布和维纶帆布的规格和性能。

表 4.7-11 胶管用棉帆布的规格和性能

编号	厚度/mm	纱号×股		密度/根·(10 cm)$^{-1}$		断裂强度/kN·(5×20cm)$^{-1}$≥		断裂伸长率/%	
		经线	纬线	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
203A	1.05±0.10	28×8	28×8	100±3	105±4	1.57	1.77	34±3	14±3
203B	1.02±0.10	28×8	28×8	98±3	102±4	1.47	1.67	20±3	14±3
206	0.92±0.09	28×6	28×6	115±3	120±4	1.37	1.52	31±3	16±3
208	0.80±0.07	28×5	28×5	114±3	116±4	1.03	1.13	27±3	17±3
211	0.75±0.07	28×4	28×4	134±3	126±4	0.98	1.03	26±3	16±3
215	0.68±0.05	28×3	28×3	150±4	160±4	0.83	0.88	25±3	14±3
217	0.50±0.05	28×2	28×2	163±4	170±5	0.49	0.59	14±3	13±3

表 4.7-12 胶管用维纶帆布的规格和性能

规格	厚度/mm	密度/根·(10 cm)$^{-1}$		断裂强度/kN·(5 cm)$^{-1}$		断裂伸长率/%	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
34N/2×2	0.33	213	228	0.69	0.78	20	16
34N/3×3	0.50	130	132	0.83	0.93	20	17
34N/5×5	0.55	112	118	1.18	1.27	25	20

胶管常用的帘布有棉帘布、锦纶帘布、黏胶帘布、涤纶帘布、维纶帘布等。表 4.7-13 和表 4.7-14 分别为胶管用棉帘布和维纶帘布的规格和性能。



表 4.7-13 胶管用棉帘布的规格和性能

编号	经线组织 /号×股×股	经线每米捻度		帘线直径 /mm	帘线扯断伸长强度 /N·根$^{-1}$	帘线扯断伸长率 /%
		初捻	复捻			
特 1088	27×5×3	800 以上	400 以上	0.80±0.04	98.1	14.0±1.5
1098	27×5×3	700 以上	350 以上	0.80±0.04	98.1	14.0±1.5
1070	27×5×3	700 以上	350 以上	0.81±0.04	98.1	14.0±1.5
1046	27×5×3	700 以上	350 以上	0.81±0.04	98.1	14.0±1.5

表 4.7-14 胶管用维纶帘布的规格和性能

规格结构	帘线直径/mm	捻度/捻·(25 mm)$^{-1}$		帘线强度 /N·根$^{-1}$	44 N 延伸率 /%	断裂伸长率 /%
		初捻	复捻			
420den/2	0.39	117	117	73	10.8	21.3
430den/2	0.46	118	123	104	10.2	23.7
840den/2	0.50	121	122	136	12.8	28.5

包布胶管主要以平纹帆布为骨架材料。编织、缠绕、针织胶管是胶管结构的发展方向，均采用胶管纱线为骨架材料。胶管纱线对拉伸变形量无严格要求，但对热收缩率要求较高，热收缩率过大会导致胶管管径改变或纱线与外层胶分离。由于纱线在胶管内与胶料间无剪切作用，而且密度较小，因此对黏合性能要求并不高。

3.5 涂覆制品

涂覆制品可分为防雨布、防火布、蓬盖布、遮阳布、容器胶布、建筑物胶布、医用胶布、工程用胶布等。可采用棉布、维尼纶布、尼龙布、聚酯布等织物为骨架材料，根据制品用途及涂覆材料的不同而有不同的织物结构，主要有平纹、斜纹、人字纹和缎纹等。胶布常用织物的规格及性能参见表 4.7-15。

3.6 密封制品

密封制品有密封圈（唇形、O 形、Y 形等）、密封条、皮碗、护套、垫片等多种。密封制品中的骨架材料主要有帆布等纺织材料及钢板、钢丝等金属材料。常用纺织材料的规格及性能参见表 4.7-16 和表 4.7-17。

表 4.7-15 胶布常用织物规格及性能

织物名	幅宽 /cm	支数（经×纬）/股	经纬密度	强度/（经×纬）kN·m^{-1}
4 硫 232 色布	85	23×21	64×63	9.40×8.82
21－2 本漂布	84	21×21	60×58	8.82×7.84
4 硫－20145 色布	85	20×20	70×60	11.76×8.84
4－2015 轻漂布	86	20×20	72×66	12.16×9.62
109 本漂布	100	21×21	60×58	8.82×7.84
4－21 轻漂布	80	21×21	60×58	8.82×7.84
5140 棉帆布	76	21S/2×21S/2	51×40	31.40×23.52
21171 锦纶丝纺	90	21S/3×21S/3	35×32	31.40×27.44
528 锦纶绸	90	60×60	120×100	4.32×3.92
104 维纶帆布	95		58×50	9.80×8.84
8201 玻棉交织布	93	45S/5×21S/3	19.8×12	62.76×11.76

表 4.7-16 密封制品用棉帆布的规格及性能

编号	规格 /（支/经×纬）	厚度/mm	密度/根·(10 cm)$^{-1}$		扯断强度/N·(5×20 cm)$^{-1}$		扯断伸长率/%	
			经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
217	21/2×2	0.5±0.05	163±4	170±5	490	590	14	13
216	21/3×3	0.65±0.05	136±3	126±4	640	690	17	13
212	21/4×4	0.75±0.07	122±3	132±4	880	1 080	24	15
209	21/5×5	0.82±0.07	105±3	100±3	930	980	23	15
205	21/8×8	1.05±0.1	88±2	88±2	1 270	1 370	28	18

表 4.7-17 密封制品用锦纶帆布的规格及性能

编号	规格	厚度/mm	密度/根·(5 cm)$^{-1}$		扯断强度/N·cm^{-1}		扯断伸长率/%	
			经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
NN－150C	1260den/1	0.56±0.06	85	34	1 784	676	25	60
NN－250LEX	1260den/2	0.82±0.08	68	30	2 852	794	33	45



3.7　其他橡胶制品

减震橡胶制品如橡胶空气弹簧的中间有固定帘布层承受载荷，帘布要求有较高的强度、良好的耐屈挠性，材料通常有尼龙、人造丝和聚酯等。

纺织橡胶制品如纺织胶布皮结由胶布层压而成，常用棉帆布作骨架材料，结构为28×36。

电绝缘橡胶制品如绝缘橡胶带的带基是专用棉布、维-棉混纺布或维尼纶织物，既是强力承受者，也需有一定的耐电压性能和与胶层有良好的黏着力。常采用56 mm×54 mm的棉布。

编写：谢邦互（四川大学）



第 8 章　性能与测试

随着高分子理论与试验研究方法的发展，橡胶材料设计的研究路线也随之改进和向新的高度发展。近年来提出的高分子材料“三方块”设计方案见表 4.8-1，它在目前普遍采用的并用体系中具有更重要的意义。

“三方块”设计方案的主要特点是，在传统的第一方块和第三方块之间，有意识地加了一个第二方块。第二方块的加入，为设计提供了理论依据，减少了试验工作的盲目性，是寻求结构与性能之间关系的有效方法，大大改进了传统的研究方法。

表 4.8-1　橡胶材料“三方块”设计方案

第一方块	第二方块	第三方块
配方： 橡胶及共混高分子材料 硫化体系 补强填充体系 防护体系 其他助剂 工艺条件： 混炼工艺条件 压延、压出条件 硫化条件	结构和形态： 电子显微镜 光学显微镜 热分析（DTA、DSC） X 射线衍射法 核磁共振波谱法（NMR） 化学组成及化学反应： 红外光谱 紫外光谱 原子吸收光谱 凝胶渗透色谱 色谱分析 运动的表征： 表观黏度 黏流活化能 弹性模量 复合模量 损耗角正切	加工工艺性能： 门尼黏度或可塑度 门尼焦烧 硫化特性 硫化胶物理性能： 拉伸性能 撕裂强度 硬度 压缩变形 有效弹性和滞后损失 耐磨耗性 耐疲劳性能 耐老化性能 低温性能 热性能 电性能 扩散和渗透性能 粘接性能 耐介质性能 静态黏弹性能

例如，通过电子显微镜可以研究胶料中炭黑和各种填料的分散状态，以及聚合物并用或共混体系中分散相的大小、组成及界面的形态结构等；用 X 射线衍射可测定生胶和硫化胶中的结晶度，研究配合剂的原始形态和硫化混炼过程中的结构变化，以及炭黑的结构、骨架材料的结晶度和取向度等；通过热分析（DTA 和 DSC）可以测定聚合物的玻璃化温度（T_g），判断共混物的相容性，分析弹性体的结晶度，研究和分析橡胶的硫化过程，鉴别胶料的热稳定性、抗老化稳定性以及评价防老剂在橡胶中的防护效果等；用核磁共振波谱仪可以研究橡胶的微观结构，以及橡胶硫化和补强的机理等；通过红外光谱、紫外光谱等色谱分析可以鉴定聚合物的成分、主链结构、结晶度、序列分布等；通过流变仪可以研究胶料的黏度与剪切应力、剪切速率、温度等的关系以及聚合物流动中的黏弹行为等；用黏弹谱仪可以分析硫化胶的动态黏弹性等动态力学性能，为某些制品（如减震制品）的配方设计提供重要的依据。

上述第二方块的测试可表征胶料的微观结构、形态等一系列重要参数。它们与胶料的工艺性能、硫化胶的力学性能等均有密切的相关性和因果关系，可为配方设计提供较为准确的理论依据。表 4.8-1 中第三方块所列的各项性能，都是橡胶加工中常用的鉴定项目，即常规测试项目，包括硫化胶基本的物理力学性能、胶料的工艺性能和使用性能。每项指标都有其特定的物理意义和标准的测试方法。现将橡胶的主要性能与测试简介如下。

1　未硫化胶的加工性能与测试

1.1　配合剂在混炼胶中的分散度

橡胶配方中各种原材料在混炼胶中是否分散均匀，一直是橡胶工艺技术人员所关注的问题，特别是炭黑的分散自1930 年以来，先后提出了许多方法，其中一些方法已臻实用化。分散度的测定方法可分为直接测定法和间接测定法两种。

1）直接测定　以撕裂、拉伸、切割等方式制得胶料的新鲜表面，再借助仪器或肉眼观察表面来测定分散度，或者对胶料超薄切片，进行内部结构的观察以测定分散度。分散度的直接测定法有：①ASTM（美国材料试验协会）D2663 标准（A 法——肉眼判断法和 B 法——凝聚块技术法）；②显微照相法（GB6030、R－S 法）；③采用分视野反射光显微镜的分散度计；④汞针式表面粗糙度测定仪。

2）间接测定　间接法是使用特定的仪器，对试样进行某些物理性能的测定。其测定结果与直接测定分散度结果相对照，从而得到胶料的分散度。方法有电阻法或电导法、超声波法、微波法以及精确相对密度测定法等。

1.2　生胶、混炼胶的加工性能

影响橡胶加工的流变行为主要有胶料的黏度和弹性。理解橡胶的流变性能，掌握其试验方法，对评价和研究橡胶的



加工性能，了解橡胶分子的结构参数、配方设计、加工工艺条件等与加工性能之间的关系都有十分重要的意义。

1）可塑度　这是采用压缩的方式测定胶料流动性大小的一种试验方法。常用的仪器有威廉姆塑性计、德弗塑性计、快速塑性计三种，主要用于工厂快检。上述三类塑性计中以快速塑性计较为先进，其全部测试仅需 40 s，比威氏塑性计提高效率 9 倍，可适应工艺高速化的需要。快速塑性值按 GB 3510 规定的方法测定。用快速塑性计除测定快速塑性值外，还可测定塑性保持指数，用以衡量天然橡胶的耐老化性能——指数高，说明耐老化性能好。它是目前测定天然橡胶耐老化性能最快速且灵敏的方法，通过它可快速鉴定天然橡胶的质量，用于生产控制。塑性保持指数按式（4.8-1）计算。

$$PRI = \frac{P_t}{P_0} \times 100\% \quad (4.8\text{-}1)$$

式中，PRI 为塑性保持指数；P_t 为 3 个老化试样 30 min 后快速塑性值中值；P_0 为 3 个试样老化前的快速塑性值中值。

2）门尼黏度　这是以转动的方式测定胶料流动性大小的一种试验，通过测定转子在转动过程中转动力矩的大小来表征胶料的流动性。门尼黏度用 ML_{1+4}^{100} 表示：其中 M 为门尼黏度值；L 为大转子；1 表示预热时间为 1 min；4 表示转子转动时间为4 min；100 为试验温度（℃）。试验的仪器采用单速或变速的门尼黏度计。目前门尼黏度计已广泛用于橡胶工业的科学研究和工艺控制，门尼黏度已成为各种橡胶和胶料的重要指标。与压缩型的塑性计相比，门尼黏度的切变速率高，更接近实际工艺条件，而且试样简单、测试的精确度较好，并可自动记录、打印和绘图。

3）门尼焦烧　用门尼黏度计测定门尼焦烧时间和硫化指数。在一定的交联密度范围内，交联密度随硫化时间增加而增大，同时胶料的黏度也随之升高，因此可用门尼黏度值变化的情况来反映胶料早期硫化的情况。国家标准（GB 1233）规定：当用大转子转动的门尼黏度值下降到最低点后再转入上升 5 个门尼黏度值所对应的时间，即为焦烧时间（t_5）。从最低门尼黏度值上升 35 个门尼黏度值的时间为 t_{35}，见图 4.8-1 所示。

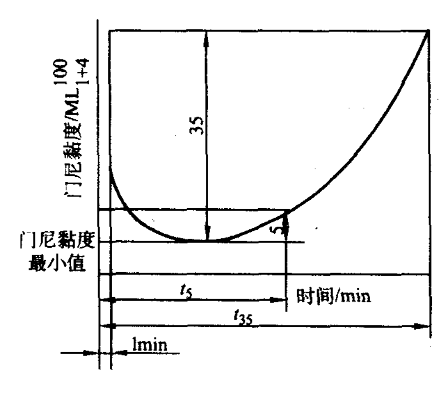


图 4.8-1　黏度-时间关系曲线

硫化指数 $\Delta t_{30} = t_{35} - t_5$（用大转子试验时）

硫化指数可以表征硫化速度：硫化指数小，表示硫化速度快；硫化指数大，则表示硫化速度慢。

4）应力松弛　可作为可塑度与门尼黏度测试结果的补充。这种试验能测定应力松弛，还能测定弹性复原性。因为橡胶加工都与“弹性记忆”或松弛效应有关，所以用应力松弛加工性能试验机，对进一步了解胶料的工艺性能、正确地评估胶料加工性能更为有利。常用的仪器有压缩型应力松弛加工性能试验机、锥形转子应力松弛加工性能试验机、动态应力松弛试验机等。

5）流变性和口型膨胀　采用毛细管压出的方法来测量胶料的黏度与切变速率、切变应力、温度的关系，试验材料膨胀系数等。通过试验可以测定聚合物或胶料的表观黏度、剪切应力、剪切速率、口型膨胀、“熔体断裂”、应力松弛及焦烧等性能，对了解和评价胶料的加工性能十分重要。常用的仪器有高化氏流动性测定仪、各种类型的毛细管流变仪等。

6）加工综合性能　用同一种仪器可以测出胶料多方面的工艺性能，如密炼机混炼时的转矩-时间曲线，用该曲线和由密炼机得到的功率－时间曲线，通过功率积分仪可求得单元功。单元功与混炼工艺中的门尼黏度、炭黑分散以及结合胶等性能有一定的相关性，已被作为表征橡胶混炼加工性能的有用参数。采用单元功原理绘制的混炼工艺轮廓图，可将实验室的混炼工艺参数扩大应用到生产中。这类仪器还可以测定焦烧时间、硫化速率等，也可以进行压出试验等。布拉本达（Brabender）塑性仪是这类测试仪器中的典型代表。

7）硫化特性　橡胶在硫化过程中的全部性能变化，可用硫化仪连续、迅速、精确地测出。通过硫化仪可以了解整个硫化历程和胶料在硫化过程中的主要特性参数，如初始黏度、焦烧时间、正硫化时间、硫化速度、硫化平坦期、过硫化状态（返原情况）以及达到某一硫化程度所需要的时间等，还能直观地描绘出整个硫化过程的硫化曲线，因而是橡胶工业中科研与生产均不可缺少的测试手段。目前硫化仪的型号很多，大体上可分为有转子硫化仪和无转子硫化仪两类。因为有转子硫化仪的试样体积大、耗胶多，转子本身不能加热，试样温度达到稳定所需的时间长；另外转子与胶料产生的摩擦力也计入了胶料的剪切模量之中，这就降低了数据的重现性水平。因此，目前各生产硫化仪的主要公司都推出了无转子硫化仪，其中佼佼者是美国孟山都（Mosanto）公司的 Mosanto2000 型。

2　硫化橡胶的性能与测试

2.1　力学性能

（1）拉伸性能

硫化橡胶的拉伸性能，通常是指拉伸强度、断裂拉伸强度、扯断伸长率、定伸应力、定应力伸长率、屈服点拉伸应力、屈服点伸长率、扯断永久变形等。这些性能都是橡胶材料最基本的力学性能，是鉴定硫化橡胶性能的重要项目。

1）拉伸强度　硫化橡胶的拉伸强度，是橡胶力学性能中的一个重要指标，也是鉴定橡胶制品硫化性能的有效方法之一。拉伸强度指的是试样拉伸至断裂过程中的最大拉伸应力。拉伸应力为试样拉伸时产生的应力，其值为所施加的力与试样的初始横截面积之比。

拉伸强度按式（4.8-2）计算

$$TS = \frac{F_m}{Wt} \quad (4.8\text{-}2)$$

式中，TS 为拉伸强度，MPa；F_m 为记录的最大作用力，N；W 为裁刀狭小平行部分宽度，mm；t 为试样长度部分的厚度，mm。

2）断裂拉伸强度　试样拉伸至断裂时刻所记录的拉伸应力。断裂拉伸强度按式（4.8-3）计算。

$$TS_b = \frac{F_b}{Wt} \quad (4.8\text{-}3)$$

式中，TS_b 为断裂拉伸强度，MPa；F_b 为试样断裂时记录的

作用力，N；W 为裁刀狭小平行部分宽度，mm；t 为试样长度部分的厚度，mm。

3）扯断伸长率　试样扯断时伸长部分与原长之比的百分数。扯断伸长率按式（4.8-4）计算

$$E_b = \frac{100\ (L_b - L_o)}{L_o} \tag{4.8-4}$$

式中，E_b 为扯断伸长率，%；L_b 为试样断裂时的标距，mm；L_o 为试样的初始标距，mm。

4）定伸应力　拉伸试样时，试样工作部分（标距）拉伸至给定伸长时的拉伸应力。一般测定伸长为 100%、200%、300%、500%时的定伸应力。定伸应力按式（4.8-5）计算

$$S_e = \frac{F_e}{Wt} \tag{4.8-5}$$

式中，S_e 为定伸应力，MPa；F_e 为给定应变下记录的作用力，N；W 为裁刀狭小平行部分宽度，mm；t 为试样长度部分的厚度，mm。

5）定应力伸长率　定应力伸长率按式（4.8-6）计算

$$E_s = \frac{100\ (L_s - L_o)}{L_o} \tag{4.8-6}$$

式中，E_s 为定应力伸长率，%；L_s 为达到给定应力时的标距，mm；L_o 为初始试验长度，mm。

6）屈服点拉伸应力　屈服点拉伸应力按式（4.8-7）计算

$$E_y = \frac{L_y - L_o}{L_o} \tag{4.8-7}$$

式中，E_y 为屈服点伸长率，%；L_y 为达到屈服点时的标距，mm；L_o 为初始试验长度，mm。

7）扯断永久变形　试样拉伸至断裂后，标距伸长变形的不可恢复长度与原长之比的百分数。扯断永久变形按式（4.8-8）计算

$$S_b = \frac{100\ (L_t - L_o)}{L_o} \tag{4.8-8}$$

式中，S_b 为扯断永久变形，%；L_t 为试样断裂后，停放 3 min，对接起来测定的标距，mm；L_o 为试样初始标距，mm。

拉伸性能试验是在拉力试验机上进行，试验方法按 GB 528。拉力试验机常用的有摆锤式拉力试验机和电子拉力试验机两种。前者的测定伸长率装置是由人工控制，既费力、费时，测试的误差又比较大，而电子拉力机则采用了非接触式的光学测伸长计、红外线非接触式伸长计。此外，电子拉力机还设有操作控制台、数据记录显示装置、打印装置和计算机，不仅提高了测试精度，而且有效地提高了工作效率。因此从发展的趋势看来，将来摆锤式机械拉力机必将被电子拉力机或更先进的拉力机所取代，如最近几年出现的二轴拉力试验机、高速拉力机和自动化拉力试验机等。

（2）撕裂强度

撕裂性能是某些橡胶制品的一项重要的力学性能。例如汽车内胎、自行车内胎、手套和一些薄制品，其撕裂性能的好坏，直接影响这些制品的使用寿命。

撕裂强度是试样被撕裂时单位厚度所承受的负荷。国际上关于撕裂试验的方法很多，试样形状也不同。我国采用的撕裂试验方法有两种，即直角形撕裂试验和新月形撕裂试验。前者是把直角形试样在拉力机上以一定的速度连续拉伸到撕断时单位厚度所承受的负荷；后者是在新月形试样上割一定深度的口，将试样夹在拉力试验机上，以一定速度连续拉伸到撕断时单位厚度所承受的负荷。撕裂强度按式（4.8-9）计算

$$T_s = \frac{F}{d} \tag{4.8-9}$$

式中，T_s 为撕裂强度，kN/m；F 为试样撕裂时所需的作用力，N；d 为试样厚度的中位数，mm。

撕裂试验也是在拉力试验机上进行。

（3）邵氏硬度

橡胶硬度试验是测定橡胶试样在外力作用下，抵抗外力压入的能力。目前世界上普遍采用两种硬度：一种是邵氏硬度；另一种是国际橡胶硬度（IRHD）。邵氏硬度在我国应用最为广泛，它分为邵氏 A 型（测量软质橡胶硬度）、邵氏 C 型（测量半硬质橡胶硬度）和邵氏 D 型（测量硬质橡胶硬度）。一般橡胶制品都采用邵氏 A 硬度计测量硬度，将硬度计的压针压入试样中，测量压针压入试样的深度，以硬度计指针直接表示。由于这种硬度计属于弹簧式结构，弹簧力的校正不准、弹簧疲劳、压针磨损以及试样厚度的影响等，均可能造成较大的试验误差。而国际硬度属于定负荷式结构，它的测量精度高、稳定性好，特别是微型硬度计不受试样形状和厚度的影响，可直接从产品上取样进行测试，使用起来十分方便。国际橡胶硬度（IRHD）测量的硫化胶硬度范围为 30～95IRHD。国际橡胶硬度和邵氏 A 硬度的相关性较好，两者的硬度值基本相同。除上述两种常用的硬度试验之外，还有赵氏硬度、邵坡尔硬度以及专门用于测量微孔海绵橡胶的硬度。

（4）压缩变形

压缩变形试验，包括恒定形变压缩永久变形试验和静压缩试验。前者是将硫化橡胶试样压缩到规定高度下，经一定温度和时间，或经介质浸润后，测定试样压缩永久变形率；而后者是试验在拉力试验机上进行，在试样两端施加一定的压力，以测定试样压缩永久变形率。通过压缩永久变形试验，可以判断硫化胶的硫化状态，了解制品抵抗静压缩应力和剪切应力的能力。该测试项目是某些橡胶密封制品的关键性指标。其试验方法按 GB 1683、GB 1684。

恒定压缩永久变形率按式（4.8-10）计算

$$K = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100 \tag{4.8-10}$$

式中，K 为压缩永久变形率，%；h_0 为压缩前试样高度，mm；h_1 为限位器高度，mm；h_2 为压缩后试样恢复高度，mm。

静压缩变形率按式（4.8-11）计算

$$Q = \frac{H_0 - H_1}{H_0} \times 100 \tag{4.8-11}$$

式中，Q 为静压缩变形率，%；H_0 为压缩前试样高度，mm；H_1 为在规定的压力作用下试样的高度。

（5）有效弹性和滞后损失

硫化橡胶的有效弹性是将试样在拉力机上拉伸到一定长度，测量试样收缩时的恢复功与伸长时所消耗功之比的百分数。滞后损失是测量试样伸长后，收缩时所损失的功与伸长时所消耗的功之比的百分数。

若将橡胶试验在拉力机上以一定的速度拉伸（不使其拉断），然后以相同的速度使其回缩，则拉伸与回缩的负荷－伸长曲线（ABC 与 CDE）并不重合，如图 4.8-2 所示。用求积仪得出 $ABCFEA$ 的面积表示试样拉伸时所消耗的功（F_1），以 $EDCFE$ 的面积表示试样收缩时恢复的功（F_2），则有效弹性按式（4.8-12）计算



$$\eta_k = \frac{F_2}{F_1} \qquad (4.8\text{-}12)$$

式中，η_k 为有效弹性，%；F_1 为试样拉伸时所消耗的功，以 *ABCFEA* 的面积表示；F_2 为试样收缩时恢复的功，以 *EDCFE* 的面积表示。

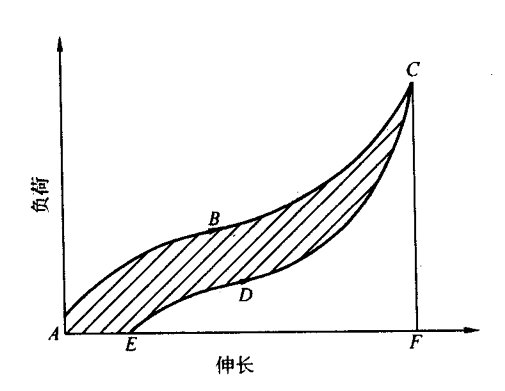


图 4.8-2　拉伸与回缩的负荷－伸长曲线

滞后损失按式（4.8-13）计算

$$H_k = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \times 100 \qquad (4.8\text{-}13)$$

式中，H_k 为滞后损失，%；F_1 为试样拉伸时所消耗的功，以 *ABCFEA* 的面积表示；F_2 为试样收缩时恢复的功，以 *EDCFE* 的面积表示。

F_1 与 F_2 之差（以 *ABCDEA* 的面积表示）即是试样伸长后在收缩时所损失的功。试验所用的仪器是拉力试验机，试验方法按 GB 1686。

（6）摩擦与磨耗性能

橡胶的摩擦与磨耗性能，是橡胶制品特别是动态条件下使用的橡胶制品极为重要的技术指标，它与某些制品（如轮胎、输送带、胶鞋、动态密封件等）的使用性能、可靠性、安全性和使用寿命都有密切的关系。因此，橡胶的摩擦与磨耗，尤其是磨耗性能及其测试，对橡胶配方设计是至关重要的。

1）橡胶的摩擦及测试　橡胶的摩擦比其他工程材料要复杂得多，其影响因素很多，除温度、压力、速度、表面状态、橡胶弹性模量等因素之外，还涉及到许多橡胶微观结构方面的问题，诸如橡胶大分子的拉伸、破坏、松弛、力学损耗等。因此，其测试相当困难，至今也没有列入标准。摩擦性能的测试，主要是测定摩擦系数，使用的仪器有恒牵引力式摩擦仪、恒速式往复运动摩擦仪、恒速式旋转运动摩擦仪、摆式摩擦仪等。

2）橡胶磨耗的测试　磨耗是橡胶表面在各种复杂因素的综合作用下，受摩擦力的作用而发生微观破损和宏观脱落的现象。磨耗试验所用的仪器种类很多，其中比较重要的有以下5种。

① 阿克隆磨耗试验机　这是我国目前应用最为广泛的一种橡胶磨耗试验机，试验按 GB 1689 进行。试样的磨耗体积按式（4.8-14）计算

$$V = \frac{g_1 - g_2}{\rho} \qquad (4.8\text{-}14)$$

式中，V 为试样磨耗体积，$cm^3/1.61\ km$；g_1 为试样在试验前的质量，g；g_2 为试样在试验后的质量，g；ρ 为试样的密度，$g \cdot cm^{-3}$。

试验结果也可以用耐磨耗指数（RAI）表征

$$RAI = S/T \times 100$$

式中，S 为参比配方（基础配方）试样的磨耗体积；T 为试验配方试样在相同里程中的磨耗体积。

② 邵坡尔磨耗试验机　邵坡尔磨耗试验机又叫 DIN 磨耗试验机。1985 年，国际标准化组织（ISO）已决定推荐使用该机的实验方法为国际标准（ISO 4649）。我国也以旋转辊筒式磨耗机法制定了国家标准（GB 9867）。该试验机是使试样与固定在旋转辊筒上的砂布（经校正的一定级别的砂布）进行摩擦而产生磨耗。试验结果用耐磨耗指数和相对体积磨耗量（ΔV）表示。

③ 格拉西里磨耗试验机　该机曾被 ISO 和 ASTM 采纳作为标准试验机，在国际上曾风行一时，现已废止，目前只有少数几个国家列入本国标准。其主要方法是把试样压在试验机的回转摩擦面（砂纸或砂布）上进行摩擦，测量在一定转数的消耗单位功的试样耐磨性和摩擦系数。

④ 皮克磨耗试验机　皮克磨耗试验机的特点是采用了两把具有特定形状和锐利程度又相互平行的炭化钨合金刀，在固定负荷作用下，来刮擦、划割以一定速度旋转着的橡胶试样，测定在规定时间内试样磨耗的质量。该机适用于软质硫化橡胶耐磨性的测定，其结果与轮胎胎面胶磨耗的相关性较好，能较好地反映出轮胎在不良路面行驶中的磨耗情况。

⑤ GHK 磨耗试验机　该机是中国自行研制的磨耗试验机，能自动控制传送率和滑动率，试验精度较高，可以进行各种橡胶的磨耗试验。试验结果和阿克隆磨耗一样，用磨耗体积和耐磨耗指数表示。

除上述5种之外，还有 MNP－1 磨耗试验机、邓禄普磨耗试验机、台伯尔（Taber）磨耗试验机、刮刀式磨耗试验机以及 NBS 磨耗试验机等。

（7）疲劳性能

疲劳试验就是在实验室模拟橡胶制品在使用过程中的主要使用条件，从而定量地测出该制品的耐疲劳性能。疲劳试验结果常以疲劳寿命表征。疲劳试验可分为压缩屈挠实验、屈挠疲劳试验、伸张疲劳试验和回转疲劳试验。

1）压缩屈挠试验　是以一定的频率和变形幅度，反复压缩试样，测定其生热、变形和疲劳寿命等性能。试验仪器有两种：定负荷压缩屈挠机（固特里奇式），试验按 GB 1687 进行；定变形压缩疲劳试验机，试验按 GB 5602 进行。

2）屈挠龟裂试验　测定橡胶由于多次屈挠而产生裂口时的屈挠次数，或用橡胶割口扩展法测定一定屈挠次数时割口的扩展长度。常用测试仪器是德墨西亚屈挠试验机。试验方法按 HG 2－836 和 HG 4－837。

3）回转屈挠疲劳试验　所用的回转疲劳试验机可以向两坐标轴施力，即试样不仅轴向受力，而且还受与轴向垂直的作用力，如此更接近某些橡胶制品的真实受力情况。此外，这种试验机不仅能作定应力屈挠试验，而且还能进行定变形屈挠试验。上述特点是固特里奇压缩屈挠试验机所没有的。

2.2　低温性能

橡胶属高分子聚合物，当外加的作用力一定时，将在不同的温度范围内分别呈现出黏流态、高弹态、玻璃态等三种力学状态。橡胶的高分子链有两种运动单元，即分子链的整体与链中的个别链段。物质分子的运动随着温度的降低而减弱，在某一温度范围内，虽然整个橡胶分子链不能移动，但由于链的内旋转作用，可使链的某些链段位移，从而可使分子的形状发生变化，拉直或卷曲。在室温下，橡胶处于高弹态，具有良好的弹性。随着温度的逐渐降低，分子链段的移动愈来愈困难，因而使高聚物的硬度逐渐增加，弹性逐渐减小，到达某一温度（玻璃化温度）后，分子链段的运动就十



分困难了，从宏观上看，高聚物的弹性消失，表现为玻璃态。橡胶在玻璃态时因为缺乏高弹性，因此完全失去了应用的意义。故橡胶耐寒性能的好坏是衡量它应用价值的一个重要指标。根据生产的实际需要，在低温时，不同的橡胶制品分别在拉伸、压缩、冲击、弯曲、剪切、扭转、扭摆……等状态下使用，因此相应的低温试验方法也很多。目前国内外常用的试验方法有橡胶脆性温度测定法、耐寒系数测定法、吉门扭转测定法、玻璃化温度测定法以及温度回缩测定法等。低温试验用的介质也很多，常用的有酒精，其次还有丙酮、煤油、空气等。常用的制冷剂有干冰、液氮、氟里昂、液空等。此外，半导体制冷技术在低温试验中也有着广阔的前途。由于不同的介质对橡胶分子的作用不同。因此，同一种胶料的试验在不同介质中进行时，其结果往往缺乏可比性。另外，对于那些加了邻苯二甲酸二丁酯等带有增塑作用的抽提性耐寒剂的橡胶制品，当它们在油介质中使用时，由于介质对耐寒剂有抽出作用，所以这类橡胶的低温试验结果与使用结果相差较远。

总之，各种低温试验都是用来测定橡胶低温性能好坏的方法，它们对控制、改善产品质量，研究和应用新型材料都有着重要的意义。但是应尽可能根据橡胶制品的工作状态和工作环境来选择适当的试验方法、试验介质和试验温度，否则将使试验结果缺乏实际应用的意义。

1）脆性温度　通过试样在低温下冲击断裂时的温度，了解材料的耐低温性能。试验的仪器有 XCW-A 型多试样脆性温度测定仪、单试样脆性温度测定仪。试验方法分别按 HG 4-841 和 GB 1682。

2）耐寒系数　通过冷冻前后试样的弹性减少或硬度增加的程度，衡量硫化橡胶耐寒性的优劣。测量的仪器有拉伸耐寒系数测定仪、压缩耐寒系数测定仪。试验方法分别按 GB 6035 和 GB 6034。

3）低温刚性　可通过测定橡胶试样在不同温度时的扭转角度，计算其扭转模量的变化，用以衡量橡胶在低温下刚度增加的程度。试验的仪器是吉门扭转仪。试验方法按 GB 6036。

4）玻璃化温度　橡胶由玻璃态向高弹态转变时，许多物理性能，如弹性模量、膨胀系数、比热容、密度等，都会发生突变，因而可利用这些性能的突变来测定玻璃化温度。玻璃化温度能表征橡胶材料的极限使用温度（最低工作温度）。试验的仪器有温度-形变曲线测定仪、膨胀计、差热分析仪、动态模量仪等。

5）温度-回缩　通过温度-回缩试验，又称 TR 试验，可以了解胶料在低温下的黏弹性能，比较不同配方的硫化胶在低温应变下的结晶趋势等重要的低温性能数据。温度-回缩试验是测定硫化橡胶低温特性的重要方法之一。使用的仪器是 TR 测试仪。试验按 GB 7758 进行。

2.3　老化性能

橡胶及其制品在加工、贮存和使用过程中，由于受内外因素，如热、光、氧、臭氧、机械应力等综合作用会引起其物理化学性能和力学性能逐步变坏，最后丧失使用价值。这种变化叫做“橡胶老化”，制品外观的表现为龟裂、发黏、硬化、软化、粉化、变色、长霉等。

硫化橡胶老化实验是利用模拟和强化自然环境中的作用进行的。耐老化性能的测定方法很多，常用的方法有自然老化、热空气老化、吸氧老化、臭氧老化、湿热老化、光臭氧老化等。

1）自然老化　自然老化实验是利用自然环境条件进行的试验，目的是了解橡胶在自然气候条件下的老化规律，以此评估橡胶制品的耐候性和贮存寿命。试验方法有大气静态老化（露天暴露试验）、动态大气老化试验、大气加速老化试验、自然贮存老化试验等。使用的仪器设备是暴露架、动态老化试验机（动态大气暴露架）、加速大气老化试验机、自然贮存试验室等。

2）热空气老化　在常压、高温的热空气中，试样经过一定的时间，测量其物理性能的变化，以此来衡量橡胶的热稳定性和防老剂的防护效能等。试验的仪器有各种类型的热空气老化箱，试验方法按 GB 3512。这是最常用的老化试验方法。

3）吸氧老化　测量试样在密闭的吸氧仪中的吸氧诱导期和吸氧速度，用以评价橡胶的热氧老化性能，研究氧化过程的动力学、氧化反应的特征，以及评价防老剂的防护效果、选择其最佳用量等。试验设备有静态体积法氧吸收装置、静态压力法氧吸收装置。

4）臭氧老化　在有臭氧存在的条件下，研究臭氧对橡胶的作用规律，鉴定和评价橡胶的抗臭氧老化性能和抗臭氧剂的防护效能。试验的仪器有各种形式的臭氧老化实验箱，例如国产的 XLB 型、日本的 OMS-LVCR 和 OMS-IVCR 系列、英国的 PC-C5 型和德国的 VOK 型等。试验方法按 GB 7762（硫化橡胶耐臭氧老化试验　静态拉伸试验法）；在 ISO 1432 中还规定了动态拉伸臭氧老化试验。

5）人工天候老化　模拟和强化大气中的太阳光、热、雨水、湿度等因素以求在短时间内获得近似于实际大气老化的试验结果。目前常用的人工天候老化箱有氙灯型、阳光碳弧型和紫外线碳弧型。

6）湿热老化　测量在有湿度因素作用下的热氧老化，用以评价橡胶制品在湿热条件下的耐老化性能，还可用来推算贮存期和使用期的研究。试验仪器有各种规格型号的湿热老化试验箱，如 DL 型、Dr 型、RH 型、WS 型、LH 型、SRB 型和 PR 型。

7）光臭氧老化　这是物理因素和化学因素联合作用下的老化试验，比臭氧老化具有更好的模拟性，更能确切反映出橡胶在大气条件下的老化情况。试验仪器有装有石英水银灯、氙灯、铟灯等人工光源的臭氧老化箱。

2.4　黏弹性能

（1）静态黏弹性能

1）冲击弹性（回弹性）　是描述橡胶在变形时，特别是在冲击变形时，保持其机械能的一个指标。机械能损失少的橡胶回弹性大，反之回弹性则小。常用的仪器有冲击弹性试验机，试验按 GB 1681 进行。

2）蠕变　对橡胶试样施加一恒定的力，试样的形变随时间增加而逐渐增大，增大的速度可反映胶料塑性变形能力的大小。测试的仪器有压缩型蠕变试验仪、拉伸型蠕变试验仪和剪切型蠕变试验仪。试验方法可参考 ISO/DIS 8013。

3）应力松弛　试样在固定的应变条件下，应力随时间增加而逐渐减小。通过应力松弛的速度可以测定某些橡胶密封制品的密封效能、评价橡胶材料的耐老化性能、估算产品的使用寿命等。试验仪器有压缩应力松弛仪、拉伸应力松弛仪。试验方法可参照 GB 1685、ISO 3384（压缩应力松弛试验），以及 GB 9871、ISO 6914（拉伸应力松弛试验）。

（2）动态黏弹性能

测定橡胶试样在周期性外力作用下，动态模量、阻尼（$\tan\delta$）的大小。它更能反映产品的使用性能，是一种最有效的黏弹性试验，其测试结果可直接用作工程参数。测试仪器有杨子尼机械示波器、扭摆试验机、劳利动态试验机、动态模量仪、黏弹谱仪等。动态黏弹性试验的一般要求以及弹性剪切模量（G'）、损耗剪切模量（G''）、复数剪切模量（G^*）、损耗因子（$\tan\delta$）等，试验结果的计算按照 GB 9870



进行。

2.5　热性能

1）热导率　测量橡胶试样在单位厚度上温度相差 1 K 时，单位时间通过单位截面的热量，用以了解材料的热传导特性。测试仪器有热导率测定仪。试验可参照 GB 11205 进行。

2）比热容　测量单位质量的硫化橡胶，温度上升 1℃所需的热量，即单位质量的热容量。试验的仪器有滴落式量热器、差热分析仪（DTA）、差示扫描量热器（DSC）、热重分析仪（TGA）和热机械分析仪（TMA）等。

3）线胀系数　测量温度每升高 1℃时，每厘米橡胶试样伸长的长度，即线胀系数。测试的仪器有立式膨胀计和卧式膨胀计。

4）分解温度　测量橡胶在受热情况下，大分子裂解时的温度。可用以衡量使用温度的上限，测试仪器主要是热失重仪。

5）耐热性能

① 马丁耐热性试验　在等速升温环境中，在一定的静弯曲力矩作用下，达到一定的弯曲变形时的温度，称为马丁耐热温度。该试验适用于硬质橡胶。试验仪器有马丁耐热试验仪。试验按 GB 1699 进行。

② 维卡耐热试验　在等速升温的恒温箱中，用断面为 1 mm^2 的圆柱形钢针和试样表面接触，测量在一定负荷下钢针压入试样深度达 1 mm 时的温度。测试仪器是维卡耐热试验仪。试验按 GB 1633 进行。该试验仪适用于大多数热塑性塑料。

6）耐燃烧性能　测量橡胶的燃烧速度、燃烧时间、燃烧失重率等，表征材料的难燃程度和阻燃性。测试的仪器有氧指数仪、水平燃烧和垂直燃烧试验装置、发烟量和烟浓度测定仪等。目前常用的是氧指数仪，其试验按 GB 10707 进行。

2.6　电性能

1）绝缘电阻率　通过测量硫化橡胶的体积电阻系数和表面电阻系数来评估其绝缘性能。测试仪器有检流计测试仪和高阻仪。试验方法见 GB 1692。

2）介电常数和介质损耗　通过介电常数可以了解橡胶在单位电场中单位体积内积蓄的静电能量的大小。通过介质损耗角正切可以了解橡胶在电场作用下，单位时间内消耗的能量。测试的仪器采用工频高压电桥测试仪、音频电容电桥测试仪和高频介质损耗测试仪等。试验方法见 GB 1693 和 GB 1694。

3）击穿电压强度　橡胶试样在某一电压作用下被击穿时的电压值，称为击穿电压。击穿电压与试样厚度之比，叫击穿电压强度。该试验可为电力工程选用绝缘材料时提供可靠的依据。试验的仪器是高压击穿测试仪，如 JC－5A 型自动高压击穿测试仪。试验方法见 GB 1695。

4）导电性和抗静电性　测量具有导电或抗静电性能的硫化橡胶试样的体积电阻率，适用于电阻率小于 10^6 Ω·cm 的胶料。试验方法分为有压法和无压法两种。有压法按 GB 2439 测试，电阻率按式（4.8-15）计算

$$\rho=\frac{RS}{L}=\frac{Rbd}{L}\qquad(4.8\text{-}15)$$

式中，ρ 为电阻率，Ω·cm；S 为试样断面积，cm^2；b 为试样宽度，cm；d 为试样厚度，cm；L 为电压电极两刃口的距离，cm；R 为电阻值，Ω，$R=\frac{U}{I}$；U 为电压电极两刃口间电压，V；I 为电流计的读数，A。

无压法采用 YDS－1 型无压法导电橡胶电阻率测试仪，这是我国研制的一种较为先进的仪器。其优点是试样在电极接触上不需要施加压力，能做到接触稳定、不必加温，而且用半导体集成运算器制作高输入阻抗的电势测量部分，可以直接读出电阻率真实值。

2.7　扩散渗透性能

1）透气性能　测量在标准温度和标准压力状态下，气体在橡胶中的透过率。其值等于在单位压差和一定温度下，通过单位体积硫化橡胶两相对面气流的体积速率。通过透气率来表征橡胶的透气性。测试方法有恒容法（GB 7755）和恒压法（GB 7756）。测试仪器有恒容法透气仪和恒压法透气仪等。

2）透湿性和透水性　通过测量透湿系数、透湿量、透水系数和透水量了解橡胶的透湿性和透水性。测试仪器有重量法透湿杯或透水杯、静水压法透水性测试仪。试验可参照 GB 1037、HG 4－857 或 ISO 1402 进行。

3）真空放气率　在真空环境中，溶解在橡胶内部的气体和胶料内的可挥发成分，会不断地向真空放出。测量橡胶在真空中的放气率，对在真空系统中使用的橡胶制品的可靠性具有重要意义，可为其提供必要的工程参数。测试仪器有真空放气率测量仪等。

2.8　耐介质性能

许多橡胶制品在使用过程中要接触各种介质。为了了解橡胶制品在使用条件下的耐介质性能，必须进行介质试验，它对配方设计人员选择胶种和配合剂，考核和控制产品质量都有重要意义。

1）耐液体介质　耐液体试验中的液体包括石油剂的各种烃类油、有机溶剂、合成的酯类油以及无机酸、碱、盐溶液等化学药品。在耐介质试验中，绝大多数属于耐液体试验。耐液体试验的主要内容，是测量橡胶试样经液体浸泡前、后的质量、体积变化百分率和性能（拉伸性能和硬度等）变化百分率。试验按 GB 1690 进行。

2）耐黏性、蒸气及特种介质　黏性介质主要指凡士林及各润滑酯类；蒸气介质指油、水及其他化学药品的蒸气；特种介质指那些腐蚀性的介质。试验方法参照 GB 1690 进行。

2.9　粘接性能

在粘接性能试验中，主要是测定橡胶与金属、橡胶与帘线、钢丝、橡胶与织物的黏附强度。

（1）橡胶与金属的粘接性能

测定橡胶与金属的黏附强度，主要有以下三种方法。

1）橡胶与金属的黏合强度　在试样的黏合面上施加均匀、垂直的拉力，测定试样破坏时单位粘接面积上的最大拉力，即为橡胶与金属的黏合强度。试验仪器为拉力试验机。试验按 GB 11211 进行。

2）橡胶与金属粘接的剪切强度　在试样的粘接面上施加剪切力，测定试样剪切破坏时的单位粘接面积上的最大剪切力，即为橡胶与金属粘接的剪切强度。试验仪器为拉力试验机。试验按 HG 4－853 进行。

3）橡胶与金属粘接的剥离强度　剥离强度是指试样在粘接面剥离时，单位粘接宽度上所承受的剥离力。根据被粘材料及剥离角度的不同，常用以下三种剥离试验：①U 型剥离试验（按 HG 4－854）；②L 型剥离试验（按 ISO 831）；③T 型剥离试验（按 ASTM D1876）。上述试验均在拉力试验机上进行。

（2）橡胶与帘线、钢丝的粘接性能

1）橡胶与织物帘线的黏着强度（H抽出法）　将帘线两端按规定长度埋入橡胶中，测定单根帘线从硫化胶块中抽出时所需的力。试验用H抽出夹具，在拉力试验机上按GB 2942进行。

2）橡胶与单根钢丝的黏合强度（抽出法）　将钢丝按规定尺寸包埋在硫化橡胶块中，在拉力试验机上测定每根钢丝沿其轴向从胶块中抽出时所需的力。试验时需用专门的单根钢丝抽出夹持器。试验按GB 3513进行。

（3）橡胶与织物的黏着强度

剥离黏附强度　用一定宽度的试样，测量粘接层被剥离时所需的力。试验在拉力试验机上，按GB 532进行。

3　测试的一般要求

3.1　试样制备

配方设计需经多次试验、筛选。试验前必须制出标准的试样，而硫化橡胶试样又是通过配料、混炼、模压硫化等工艺过程而制成的。如上述工艺过程控制不当，往往会给试验造成很大的误差，影响试验结果的准确性，甚至使整个试验失败。因此在实验室制备试样时，要有一个标准的操作过程，以使尽可能地减少试验变动性的来源，把试验误差控制在一定的范围内。

1）配料　在ISO 2393和GB 6038中均规定了试验室用开炼机的标准尺寸为ϕ150 mm×300 mm。其标准混炼容量（一次装胶量）应是基本配方的4倍，最小容量为生胶200 g。其原则是调整适当的辊距和挡胶板距离，使混炼时混炼胶在辊筒之间保持适量的余胶（堆积胶）。

所用各种原材料应检验分析，符合国家标准规定。对某些固体块状配合剂如酚醛树脂、固体古马隆等，应粉碎、过筛。对某些容易吸潮的配合剂如氧化镁、尼龙树脂等，应进行干燥处理。对有粒径要求的配合剂，应过筛控制。各种原材料应按规定的条件贮存，大小药容器排列整齐、有序，标记清楚。

试验室用的天平、台秤，必须定期校正，确保称量准确无误。配料时橡胶和炭黑的称量应精确到1 g；促进剂精确到0.02 g；硫黄、氧化锌和硬脂酸精确到0.1 g；其他组分精确到±0.01 g。

2）混炼　试验室用ϕ150 mm×300 mm开炼机的标准速比是1:1.4，前辊转速为（24±1）r/min。炼胶机的辊温、辊距、挡胶板距离均应能调节。辊温应控制在规定辊温的±5℃范围内。在GB 6038中，还规定了一个测定两辊筒间距精确至±0.01 mm的简单程序。

加药顺序对混炼胶质量有很大的影响。试验室混炼时应根据配方、原材料特点，制定合理的加药顺序。一般常规的加药顺序为：生胶（或塑炼胶）、共混高聚物→小药（氧化锌、硬脂酸、促进剂、防老剂等）→大料（炭黑及其他填充剂）→液体软化剂、增塑剂→硫化剂。

混炼的操作方法也是影响混炼质量的重要因素。混炼过程中最主要的操作方法是捣胶和薄通。捣胶通常采用3/4割刀，其操作方法是：由右向左或由左向右，割下包辊胶宽度的3/4，待辊上的积胶全部通过辊距时，将割下的胶推向辊筒的左边或右边。如此左右往返切割，左右切割一次为一刀。割刀时应两边交替进行，两次连续割刀之间的允许间隔时间为20 s。当辊筒之间的堆积胶上有粉料时，不应割刀，散落在托盘上的原材料应全部收集起来并加入混炼胶中。薄通打包是保证配合剂均匀分散的重要操作步骤，应按规定的辊距和次数进行。

混炼完成后按规定的厚度下片，同时进行称量检查。混炼后胶料的质量和配方总量之差（损耗）：ISO 2393规定无填料的混炼胶为0.3%；有填料的混炼胶为0.6%。在GB 6038中，则规定混炼后的胶料质量与配方总量的差别不得大于±1.0%。

3）试样毛坯　混炼胶的停放条件和停放时间也会影响硫化胶的性能，因此标准中规定混炼后的胶料要停放在阴暗和干燥的环境中，硫化前的停放时间为2～24 h。

毛坯的形状和尺寸按照相应模腔形状和尺寸进行裁剪，并在毛坯上标出编号、压延方向和硫化条件。

毛坯质量按式（4.8-16）计算

$$M = Vr \tag{4.8-16}$$

式中，M为毛坯质量，g；V为模腔容积，cm³；r为胶料密度，g/cm³（一般为1.05～1.10）。

为了确保硫化时不缺胶，毛坯的实际用量应比计算量多5%～10%。

4）模压硫化　应严格控制平板硫化机的压力、温度、平行度等参数，对模具型腔面积上施加的压强不得低于3.5 MPa。硫化机热板的温度分布应均匀，各点与中心加热点的最大波动温差不大于±1℃，GB 6038规定了热板温度分布的测定方法。当热板在150℃及满压下闭合时，用软铅条检查，其平行度应在0.25 mm/m之内。

ISO 2393规定硫化温度的偏差不超过±0.5℃，对模具的加压和卸压操作要尽可能快。综上可以看出，只有严格控制设备、温度、压力和操作程序，才能制出合格的试样。

5）试样的裁切　有些试验（如拉伸试验）的试样，需用专门的裁刀进行裁片。裁片时要求试样尺寸准确，特别是试样工作部分不能有任何缺陷和机械损伤。裁刀要有足够的刚度，而且要十分锋利，刀刃应平整、没有缺口，否则会在试样上留下缺陷。裁片时，胶片的厚度不能超过4 mm。用裁片机裁切试样时，裁刀的刃口只用中性肥皂水溶液或水作润滑剂。一次只能裁切一个试样，不准把胶片重叠一起裁切，而且必须一次裁断，不能重刀。

3.2　测试条件

（1）试样的贮存期和调节期

通常把试验之前的历程划分为贮存期和调节期。调节期是特指在即将试验之前，把试样停放到标准的温、湿度环境中所放置的时间；而贮存期指的是从试样硫化后到调节期之前的这一段停放时间。

1）贮存期　ISO 1826和GB 2941都作了如下规定：对于非产品试验（包括所有的物理性能试验），硫化与试验之间的时间间隔（贮存期），最短为16 h，最长是4周。比较试验应在相同的贮存期内进行。对于产品试验，在可能的情况下，贮存期不应超过3个月。在其他情况下，试验应在需方收到产品之日起的2个月内进行。

试样在贮存期间，必须防止受到高温和可能引起橡胶降解的有害物质（如臭氧、腐蚀性化学药品）的作用。贮存温度应在10～30℃之间，相对湿度应低于80%。不同配方的试样必须分别放置，以保证没有组分间的迁移。

2）试样调节期　一般试验方法中，都规定了在试验之前将试样在标准环境下调节的时间。当温度和湿度两者都需要控制时，试样应在标准的温度和标准的湿度下停放不少于16 h，即调节期至少为16 h。而只要求在标准温度下试验的试样，调节期不少于30 min。

在大多数的橡胶试验中，一般只控制温度；然而在某些情况下，例如电性能试验，湿度的控制则是必不可少的。厚试样欲达到完全的湿度平衡，需要几天甚至几个月的时间。加速老化试验后，试样的调节期应在16 h～6 d之间，因为老化后的试样，在6 d之后会进一步加快老化。介质试验时，试样经液体浸润后，应立即进行试验。需要打磨的试



样，试验应在打磨之后的 16～72 h 时间间隔内进行。

(2) 试验条件

1) 试验室标准环境条件　标准温度为 23℃±2℃；标准湿度为相对湿度 60%～70%。当只需控制试验温度时，标准温度仍为 23℃±2℃，湿度为通常的环境湿度。亚热带地区可以在 27℃±2℃的温度下试验，但只能作内部控制质量的暂用温度，仲裁鉴定的标准温度必须是 23℃±2℃。

2) 低温或高温试验时优先选用的温度（℃）：

① －70、－55、－40、－25、－10；

② 40、55、70、85、100、125；

③ 150、175、200、225、250、275、300。

当试验温度在 100℃以下时，温度允差为±1℃；试验温度在 101～200℃时，温度允差为±2℃；试验温度超过 201℃时，温度允差为±3℃。

3.3　试验数据处理

标准中规定，拉伸性能、邵氏 A 硬度、冲击弹性、压缩应力松弛、硬质橡胶的抗拉强度和硬度的试验结果用中值表示。中值的求法是：把同一项试验的全部试验数据，按数值大小递增的顺序排列，若试验数据的个数为奇数，取中间的一个数据为中值，若试验数据的个数为偶数时，取中间两个数据的平均值为中值。

大多数试验结果用算术平均值表示。该算术平均值的求法是：先用同一项试验的全部试验数据，计算出算术平均值。各试验数据对算术平均值的偏差，如超过表 4.8-2 规定的偏差时，则应把这个数据舍去，用剩下的数据重新计算出真正的算术平均值。

表 4.8-2　试验数据的取值方法和允许偏差

试验项目	取值方法或允许偏差	试验项目	取值方法或允许偏差
拉伸强度	中值	耐寒系数	±10%
定伸应力	中值	阿克隆磨耗	±10%
扯断伸长率	中值	格拉西里磨耗	±10%
撕裂强度	15%	邵坡尔磨耗	±5%
邵氏 A 硬度	中值	耐介质(质量、体积变化率)	平均值
橡胶与织物的黏着强度	平均值	橡胶与金属黏合强度	±10%
密度	±1%	橡胶与金属剪切强度	±15%
邵氏硬度	±2.5%	橡胶与金属剥离强度	±15%
氏硬度	±5%	高温拉伸强度	±10%
压缩永久变形	±10%	硬质橡胶硬度	中值
压缩变形	±5%	硬质胶耐热温度	±2
恒定压缩永久变形	平均值	硬质胶抗折断强度	平均值
冲击弹性	中值	硬质胶拉伸强度	中值
压缩应力松弛	中值	硬质胶冲击强度	25%
压缩疲劳	±5%		

编写：张卫勤（四川大学）



第 9 章　橡胶配方设计

1　内容要求与配方设计形式

1.1　设计内容和要求

橡胶配方设计是橡胶制品生产过程中的关键环节，它对产品的质量、加工性能和成本均有决定性的影响。

配方设计人员应用各种橡胶和配合剂，通过试验设计优化组合，便可制出工艺性能不同的胶料和技术性能各异的硫化胶。橡胶配方设计的内容和要求包括：

1）确定符合制品工作性能要求的硫化胶的主要性能以及这些性能指标值的范围；

2）确定适于生产设备和制造工艺所必须的胶料的工艺性能以及这些性能指标值的范围；

3）选择能达到胶料和硫化胶指定性能的主体材料和配合剂，并确定其用量配比。

1.2　配方设计形式

在进行具体的配方设计之前，按常规应该充分了解所要解决的问题是什么？是提高某性能？还是降低产品成本？还是试验新胶种或新型助剂的实用性。试验目的明确之后，方可按以下三个配方设计形式，进行配方试验。

1）基础配方设计　设计基础配方的目的是研究新胶种和新型助剂的性质；包括研究物理化学性质、反应机理以及各种配合剂对橡胶性能的影响等。在工厂也经常使用基础配方研究或鉴定不同产地，不同批次原材料的性能。从而为生产提供必要的使用依据。一般基础配方都采用传统的配合量，以便对比，并要求尽可能简单。

NR、IR、IIR 和 CR 可用不加填充剂的纯胶配合，而其他通用合成橡胶配合，因其物理力学性能太低无实用性，所以要添加补强剂。

2）性能配方设计　通过性能配方的设计，使胶料具有符合使用要求的性能，同时也是为了达到提高质量、设计新产品、提高某方面的特性等，性能配方应全面考虑配方各物理性能的搭配，以满足制品使用条件的要求。

3）实用配方设计　实用配方是在前面两种配方的基础上，结合实际生产条件所作的实用投产配方。实用配方要全面考虑工艺性能、体积成本、设备条件等因素，最后选出的实用配方应能够满足工业化生产条件。此配方应使产品的性能、成本、长期连续工业化生产工艺达到最佳平衡。图 4.9-1 是实用配方的拟定程序，图 4.9-2 是配方设计程序示意图。

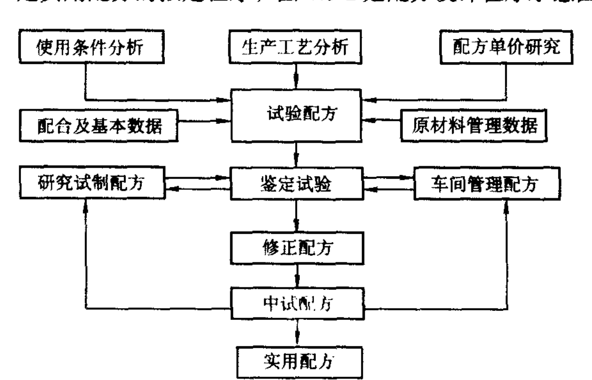


图 4.9-1　实用配方拟定程序

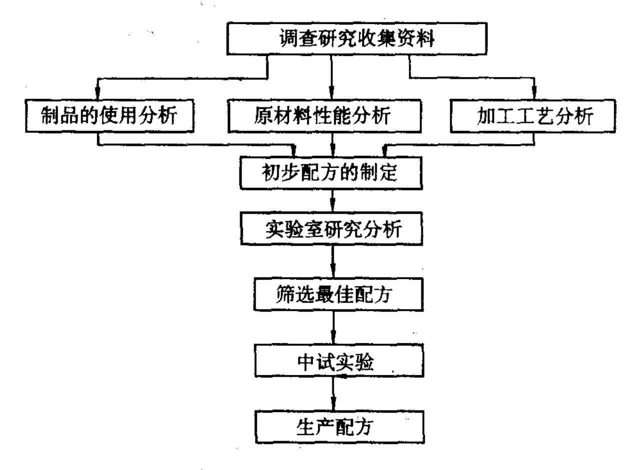


图 4.9-2　配方设计程序示意图

2　配方设计原则

为使胶料的加工性能、制品的使用性能和成本三方面尽可能取得最佳的综合平衡，在进行配方设计时，通常应掌握如下几个原则。

1）必须对制品的性能要求、使用条件等有充分正确的认识，从而能依据指标进行有针对性的设计。即不可随意降低指标，也不能一味求高，浪费贵重原材料。为确保制品满足规定的指标要求，半成品胶料的性能一般应高于成品指标的 15%左右。

2）要照顾制品的主要性能，而对其他性能应取得综合平衡。例如在设计耐热运输带配方时，首先应满足耐热的要求，设计耐油配方时首先要解决耐油问题等。在解决好上述主要矛盾的同时，兼顾制品的其他性能。

3）对多部件制品，必须从产品的整体考虑各部位胶料使用性能和硫化速度等的协调配合。例如，对轮胎制品一方面要使定伸应力这一性能从胎面到帘布层逐渐过渡，以确保轮胎工作时各部位胶料之间的变形趋于一致，使各部位胶料作为一个整体抵抗外力，从而提高轮胎制品的使用寿命。另方面要使胎面、缓冲层、帘布层胶料的硫化速度相配合，如使斜胶轮胎的外层胶料不致过硫而内层胶料不致欠硫。又如胶面胶靴，既要考虑鞋面、围条、大底、海绵中底等胶料之间使用性能相互配合，也要考虑它们之间的硫化速度相互配合，而且还要考虑到亮油干燥结膜时间和胶料硫化时间相配合等。

4）要考虑胶料加工性能和制品使用性能的平衡。为此必须熟悉制品制造的全过程，在不影响或较少影响制品质量的前提下，应使胶料易于混炼，并具有压延、压出所需的流动性，成形贴合时所需的黏着性、硫化时的模内流动性、硫化平坦性和快速硫化等问题。好的加工性能有利于提高设备生产率，保证生产的顺利进行以及制品的质量。

5）在保证满足制品使用性能或符合规定指标的前提下尽可能节约原材料和降低成本，或在不提高制品成本的情况下提高产品的质量。

6）要考虑各配合剂之间的内在联系和相互作用。如酸性填料（槽黑、陶土等）对 DCP 硫化的干扰；具有活泼氢原子的促进剂、防老剂对树脂硫化的干扰；促进剂 D 对防老剂 MB 防护效果的促进作用以及促进剂 M 的抑制作用等。



7）应避免使用有毒原材料，减少污染和公害，加强劳动保护，确保操作人员的健康和环境的清洁。

8）在保证制品质量的前提下，配方要尽可能简化，原材料的选用应尽量立足于国内，立足于本地，使原材料的来源有充分保证。

3　配方设计程序

在橡胶工厂中提出或变更胶料配方的机会很多。例如新产品的研制、旧配方的改进（出于提高性能、降低成本、改善操作等原因），以及原材料有变化等情况，都要重新进行配方设计。通常，制定胶料配方的程序包括下述几个步骤。

1）调查研究和收集资料　在调查研究中，着重了解制品的使用条件和性能要求，如制品使用时的负荷、工作温度、接触介质、使用寿命、胶料在制品结构中所处的作用等，从而明确产品技术要求。然后根据这些要求制定出产品的性能指标，作为配方设计的根据。

收集资料主要是了解同类或类似产品所作过的配方试验情况和技术经验；了解各胶种、配合剂的性能和发展情况；了解加工过程的设备条件和技术规程等，为进行配方设计时作参考。

2）依据产品性能指标，初步制定出一系列性能配方　在调查研究的基础上，分析所占有的资料，选择生胶和各种配合剂，初步制定出一系列性能配方，并确定出性能试验项目。制定配方的步骤如下。

① 依据胶料的性质和用途，即主要性能指标，确定生胶品种（单用或并用）及含胶率。

② 依据生胶的类型和品种、施工要求（如采取的硫化工艺方法和条件等）及制品性能特点（硫化胶网构特性）确定硫化体系的组成和用量。

③ 依据胶料性能、工艺及成本等要求，确定补强填充剂的品种、用量以及胶料密度。

④ 依据生胶及填料的种类，胶料性能（硬度、弹性、耐寒性等），加工条件等确定软化（增塑）剂的品种和用量。

⑤ 依据产品的使用环境条件确定防老剂的品种和用量。

⑥ 依据产品的特性要求选择着色剂、发孔剂、阻燃剂等专用配合剂的品种和用量。

性能试验项目通常包括拉伸性能、永久变形、硬度、回弹性、撕裂强度、热老化等。从加工性考虑，还有可塑度、焦烧、硫化特性等项目。此外根据制品的使用性能要求还需选做其他的项目，如生热性、疲劳、耐热、耐臭氧老化、附着力、磨耗等。

3）反复试验，筛选最佳配方　制定出的一系列性能配方在试验室内进行小配合试验、反复试验、反复修改、筛选出合理的最佳配方。

4）复试和扩大中试　选取的最佳配方一般应通过数次复试，如性能稳定合格，则可进行车间规模的试验，并制出成品。从中试中可以确定成品的性能及最宜的工艺条件。

5）确定生产配方　通过上述程序，对选定的配方逐步修正到适合车间生产条件为止，把配方和工艺条件确定下来作为生产配方。

作为生产配方的内容应包括配方组分、用量、胶料性能指标、工艺条件（主要是混炼条件、硫化条件）等整套资料。

4　配方的表示方法

橡胶配方简单地说，就是一份表示生胶、聚合物和各种配合剂用量的配比表。但生产配方则包含更详细的内容，其中包括：胶料的名称及代号、胶料的用途、生胶及各种配合剂的用量、含胶率、相对密度、成本、胶料的工艺性能和硫化胶的物理性能等。

同一个橡胶配方，根据不同的需要可以用 4 种不同的形式来表示。见表 4.9-1。

表 4.9-1　橡胶配方的表示形式

原材料名称	基本配方/质量份	质量分数配方/%	体积分数配方/%	生产配方/kg
NR	100	62.20	76.70	50.0
硫黄	3	1.86	1.03	1.5
促进剂 M	1	0.60	0.50	0.5
氧化锌	5	3.10	0.63	2.5
硬脂酸	2	1.24	1.54	1.0
炭黑	50	31.00	19.60	25.0
合计	161	100.00	100.00	80.5

1）基本配方　以质量份来表示的配方，即以生胶的质量为 100 份，其他配合剂用量都以相应的质量份数表示。这种配方称为基本配方，常用于实验室中。

2）质量分数配方　以质量分数来表示的配方，即以胶料总质量为 100%，生胶及各种配合剂都以质量分数来表示。这种配方可以直接从基本配方导出。

3）体积分数配方　以体积分数来表示的配方，即以胶料的总体积为 100%，生胶及各种配合剂都以质量分数来表示。这种配方也可从基本配方导出。其算法是将基本配方中生胶及各种配合剂的质量分数分别除以各自的相对密度，求出它们的体积分数，然后以胶料的总体积分数为 100%，分别求出它们的体积分数。体积分数配方计算示例见表 4.9-2。

表 4.9-2　体积分数配方计算举例

原材料	基本配方/质量份	相对密度	体积份	体积分数/%
NR	100.0	0.92	108.70	76.70
硫黄	3.0	2.05	1.46	1.03
促进剂 M	1.0	1.42	0.70	0.50
氧化锌	5.0	5.57	0.90	0.63
硬脂酸	2.0	0.92	2.18	1.54
炭黑	50.0	1.80	27.78	19.60
合计	161.0		141.72	100.00

注：体积分数配方常用于按体积计算成本。

4）生产配方　符合生产使用要求的质量配方，称为生产配方。生产配方的总质量通常等于炼胶机的容量，例如使用开炼机混炼时，炼胶机的容量（装胶量）Q，用下列经验公式计算

$$Q = DLrK \tag{4.9-1}$$

式中，Q 为炼胶机装胶量，kg；D 为辊筒直径，cm；L 为辊筒长度，cm；r 为胶料相对密度；K 为系数（0.006 5 ~ 0.008 5）。

Q 除以基本配方总质量（Q_b）即得换算系数 a

$$a = \frac{Q}{Q_b} \tag{4.9-2}$$

用换算系数 a 乘以基本配方中各组分的质量份，即可得到生产配方中各组分的实际用量。例如表 4.9-1 中生产配方的总质量（即装胶量 Q）为 80.5 kg，基本配方总质量为 161 g，则



$$换算系数\ a=\frac{80.5\times1\ 000}{161}=500 \tag{4.9-3}$$

天然橡胶的实际用量 = 0.1 × 500 = 50（kg），其他组分的实际用量也依此类推。

在实际生产中，有些配合剂往往以母炼胶或膏剂的形式进行混炼，因此使用母炼胶或膏剂的配方应进行换算。例如现有如下基本配方

NR	100.00	硬脂酸	6.00
硫黄	2.75	防老剂 A	1.00
促进剂	M0.75	HAF	45.00
氧化锌	5.00	合计	157.50

其中促进剂 M 以母炼胶的形式加入。M 母炼胶的质量分数配方为

NR	90.00	合计	100.00
促进剂 M	10.00		

上述 M 母炼胶配方中 M 的含量为母炼胶总量的 1/10，而原基本配方中 M 用量为 0.75 质量份，所需 M 母炼胶为

$$\frac{1}{10}=\frac{0.75}{x}$$

$x=7.5$，即 7.5 质量份 M 母炼胶中含有促进剂 M0.75 质量份，其余 6.75 质量份为天然橡胶，因此原基本配方应作如下修改

NR	93.25	硬脂酸	3.00
硫黄	2.75	防老剂 A	1.00
M 母炼胶	7.50	HAF	45.00
氧化锌	5.00	合计	157.50

5 常用配方设计

5.1 天然橡胶

（1）天然橡胶的基础配方

天然橡胶具有综合好的物理机械性能和良好的加工性能。因此，虽然近年来合成橡胶的应用研究越来越广，但在许多制品中还普遍使用天然橡胶。

天然橡胶的配合是通用型橡胶配方设计的基础。天然橡胶在通常情况下都采用硫黄硫化体系。纯胶配方中最有代表性的基础配方例是 ASTM 作为标准提出的天然橡胶纯胶配方。国内外的基础配方见表 4.9-3、表 4.9-4 和表 4.9-5。

表 4.9-3 天然橡胶基础配方之一

原材料名称	NBS①标准试样编号	质量份
天然橡胶		100
氧化锌	370	5
硬脂酸	372	2
防老剂 PBN	377	1
促进剂 MBTS	373	1
硫黄	371	2.5

① NBS——为美国国家标准局缩写。

注：硫化条件：140℃ × 10、20、40、80 min。

表 4.9-4 国内天然橡胶纯胶基础配方

基本配方		工艺要点	硫化胶（一、二级烟片）性能
生胶	100.0	在（150 ~ 160）mm × 320 mm 开炼机上加入生胶300 g，辊温保持在 50 ~ 60℃，在 14 min 内混合完毕，硫化温度为 142℃ ± 1℃，硫化时间取 20 min、30 min、40 min、50 min 四个点，硫化压力在 2.0 MPa 以上	拉伸强度≥20 MPa 扯断伸长率≥750%
硫黄	3.0		
氧化锌	5.0		
促进剂	0.7		
硬脂酸	0.5		
合计	109.2		

表 4.9-5 马来西亚天然橡胶基础配方

配方组分	纯胶配方	炭黑配方	无硫配方
生胶	100.0	100.0	100.0
氧化锌	3.0	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	3.0	3.0
硫黄	2.5	2.5	—
高耐磨炉黑	—	50.0	50.0
芳香烃油	—	3.0	3.0
促进剂 DM	0.7	0.7	—
促进剂 TMTD	—	—	3.0
防老剂 D	1.0	1.0	1.0
合计	109.2	165.2	165.0
硫化条件	138℃ × 60 min		

（2）天然橡胶配方举例

1）模型制品

① 高强力厚制品—载重汽车轮胎胎面胶配方 现举出三个载重汽车轮胎胎面胶配方，见表 4.9-6。

表 4.9-6 载重汽车轮胎胎面胶配方

原材料	配方			技术条件
	1	2	3	
2# 烟片胶	100	100	100	硬度（邵氏 A）61 ± 4
槽法炭黑	35	10	20	拉伸强度/MPa ≥27.5
混气炭黑	15	—	17	扯断伸长率/% ≥530
中超耐磨炉黑	—	35	—	永久变形/% ≤40
高耐磨炉黑	—	—	10	300%定伸应力/MPa8.8 ~ 10.8
松焦油	3.5	4.5	4.5	磨耗减量/cm³/1.61 km ≤0.4
硫黄	2.6	2.6	2.6	
促进剂 CZ	—	0.5	—	撕裂强度/kN/m ≥118
促进剂 NOBS	—	—	0.4	回弹性/% ≥40
促进剂 M	0.32	—	—	老化系数（100℃ × 24 h） ≥0.6
促进剂 DM	0.50	—	0.4	高温系数（100℃） ≥0.6
氧化锌	5	5	5	
硬脂酸	3.5	4	3	（以上为半成品胶料性能要求）
防老剂 4010	—	—	1	
防老剂 4010NA	—	1.3	—	
防老剂 D	1.5	1.2	1.5	
防老剂 A	1	—	—	
石蜡	1	1.2	1	
合计	169.2	165.3	166.4	



配方的设计步骤及依据是　当整个胎面用同一胶料制造时，对胎面胶的性能要求是优异的耐磨性，较高的强度和抗撕性（以防割伤和崩花），较高的弹性（以防过高生热），良好的耐屈挠疲劳性和耐老化性。

为达到胎面胶的性能要求，配方设计的步骤和依据如下：

a）天然橡胶拉伸强度高、耐撕裂、弹性好、生热低，抗崩花掉块和耐屈挠性好，是制造胎面综合性能最好的胶种，且有良好的加工性能，因此选择之。

因要求胎面胶具有优异的耐磨性，还要具有较高的强度、弹性和良好的耐屈挠疲劳性，所以确定含胶率 60%（含胶率决定了炭黑补强剂的用量在 45～50 份范围内）。

b）采用普通的硫黄硫化体系成本低，力学强度高，耐屈挠疲劳，耐磨性好，同时可得较高的伸长率、抗撕性和回弹性，能充分发挥天然橡胶性能之长。但耐热、耐老化性较差。

通过变量试验，硫黄用量以 2.5～2.8 为宜，通常选用 2.6～2.7 份，本配方确定为 2.6 份，若硫黄用量过高，虽可提高耐磨性，但抗撕性、耐疲劳龟裂性差；若硫黄用量过低，则拉伸强度和撕裂强度不足。

轮胎是厚制品，含胶率又高，因此要求胎面流速平稳、平坦性好，以使胎面胶料与胎体胶料在受热不等的条件下能在确定的硫化时间内达到等价硫化。为此，当补强剂以槽黑为主时，常选用酸性促进剂 M 或 DM，以减少炭黑对促进剂的吸附。促进剂 M 单用时的用量一般为 0.6～0.8 份（视炭黑品种及用量而定），促进剂 DM 单用时的用量为 0.8～1 份。DM 的操作安全性优于 M，但成本稍高。也可 M/DM 并用。当补强剂中并用较多的高耐磨、中超耐磨炉黑时，常选用后效性促进剂 CZ 或 NOBS，以使操作安全。其中 CZ 的耐高温老化性不及 NOBS，老化后的磨耗量较大。CZ 用量一般为 0.4～0.5 份，NOBS 用量为 0.5～0.6 份。

为提高硫化活性，配方中还需加入活性剂氧化锌 3～5 份，硬脂酸 3～4 份。硬脂酸也是软化（增塑）剂，可帮助炭黑等粉状配合剂在胶料中均匀分散，其用量可视炭黑的品种及用量而定。

c）为达到胎面胶料的技术指标，通常选取槽黑和高耐磨炉黑作补强剂，大多以槽黑为主，高耐磨炉黑为辅。炭黑总用量为 45～50 份。

槽黑能赋予胶料高强伸性，耐剪切、耐撕裂、抗冲击、抗刺穿性好，有较好的耐磨性。对天然橡胶的补强效果尤好。但其定伸应力、硬度偏低，变形生热大，分散性差，成本高，因此并用少量高耐磨炉黑以弥补槽黑之不足。

高耐磨炉黑的用量一般为槽黑用量的 1/3 左右。高耐磨炉黑的耐磨性、耐屈挠龟裂性、生热性均比槽黑好，并可提高胶料的定伸应力和硬度，改善混炼操作，使压出品表面光滑，成本也低。但其抗撕性较差，扯断伸长率低，硬度高。不能多用。也或采取槽黑、混气炭黑、高耐磨炉黑三者并用（仍以高耐磨炉黑为辅），或采取槽黑和混气炭黑并用以及槽黑和中超耐磨炉黑并用。此时，可根据炭黑粒径和结构性对胶料性能的影响规律调节炭黑用量，达到满足胎面技术性能之需要。

d）因炭黑用量大，且槽黑不易分散，通常选用对天然橡胶增塑效果大，助分散作用好，并有增黏效果的松焦油做软化（增塑）剂。但用量不宜过大，以利混炼操作的最低用量为佳，一般 3～5 份。用量过高，会使耐磨性下降。

e）胎面胶要求耐热、氧、日光、臭氧、屈挠、龟裂、老化，所以选择化学防老剂和物理防老剂并用。

化学防老剂总用量一般为 2.5 份左右。并用的形式有（a）防老剂 A/D 并用；（b）防老剂 A/D/4010（或 4010NA）三者并用；（c）防老剂 A/D/H 三者并用；（d）防老剂 D/AW 并用。

物理防老剂石蜡能防护臭氧和日光老化，并有利压出操作，用量一般为 1～1.2 份（最多 1.5 份），用量过高，会喷出半成品胶料表面，使成形时的黏着性下降。

② 一般性能的模型橡胶制品配方见表 4.9-7。

表 4.9-7　一般性能的模型橡胶制品配方

基本配方		技术条件
天然橡胶	100	
氧化锌	5	硬度（邵氏 A）　60～70
硬脂酸	1.5	拉伸强度/MPa　≥10～15
硫黄	2.75	扯断伸长率/%　300～400
促进剂 DM	0.85	硫化条件　153℃×6 min
促进剂 D	0.3	或 143℃×（10～12）min
防老剂 A	1.5	
半补强炉黑	40	
轻体碳酸钙	94.1	
松焦油	4	
合计	250	

设计步骤及依据是：

a）由于该模型制品对拉伸强度和扯断伸长率要求不高，所以确定含胶率为 40%～45%。又因天然橡胶具有自补强性，因此不必使用补强性炭黑。可采用软质炭黑或半硬质炭黑，如半补强炉黑等，并与碳酸钙等填充剂并用，其用量视含胶率大小而定。

b）采用普通硫黄硫化体系，可得较高性能，且成本低。硫黄用量一般为 2.3～2.7 份左右，要求胶料硬度较高，而撕裂强度和龟裂性能要求不高时可多用，胶料要求柔软时可少用。

对于促进剂，在要求硬度、定伸应力较低，变形小，硫化速度快的情况下可采用 M（DM）/TMTD 并用，并用量以 0.9～1 份/0.05 份为宜。使用 M（DM）做主促进剂，硫化平坦，硬度和定伸应力中等。使用 0.05 份 TMTD 作副促进剂，用以提高硫化速度，减少变形。如要求胶料拉伸强度、定伸应力，硬度较高时，可使用 M（DM）/D 并用，并用量以 0.7～0.8 份/0.2～0.3 份［即 M（DM）/并用比保持在 5:（1～2）］为宜。这是因为模型制品要求胶料流动性好，以使制品外形轮廓清晰，促进剂 D 的用量不宜过多，否则易造成制品缺残。

为提高硫化活性，使用活性剂氧化锌 5 份，硬脂酸 1.5 份。

c）根据胶料的硬度要求以及补强填充剂的品种和用量选择软化（增塑）剂。一般用松焦油 3～5 份即可，如炭黑用量较多，硬度要求较低时，可用至 5～10 份。但要注意松焦油用量较大时，常有粘模现象并迟延硫化，可用石油系软化（增塑）剂代替。

d）由于制品对耐老化性能无严苛要求，因此选用通用型胺类防老剂，如防老剂 A1～1.5 份以提高制品耐热氧，日光、屈挠疲劳和有害金属老化，提高制品的使用寿命。

2）非模型制品

① 球鞋黑大底配方见表 4.9-8。



表 4.9-8　球鞋黑大底配方

基础配方		技术指标	
5# 烟胶片	100	拉伸强度/MPa	19～20
硫黄	2.3	扯断伸长率/%	460～500
促进剂 M	0.7	300%定伸应力/MPa	9～10
促进剂 DM	0.3	永久变形/%	≤40
促进剂 D	0.8	硬度（邵氏 A）	65～69
氧化锌	5	磨耗减量/（cm^3/1.61 km）	≤0.4
硬脂酸	3.5	初硫点 134℃×（2～3）min	
高耐磨炉黑	50	半成品硫化条件	134℃×12.5 min
陶土	33.02	成品硫化条件	134℃×60 min
轻机油	20	（逐步升温）	
松焦油	5		
防老剂 D	1		
石蜡	0.6		
合计	222.22		

设计步骤和依据是，球鞋大底的主要功能是承受人体行走、跑跳和工作的全部负荷，要求胶料必须有良好的耐磨性。此外因受频繁曲折促使胶底折断或裂口，所以要求胶料具有较高强度和耐屈挠性。为使胶底穿着舒适，胶料必须具有较好的弹性，为此还需要有适当的定伸应力和硬度。为达到上述性能要求，球鞋黑大底配方设计必须掌握如下几点。

a) 因大底性能要求比胎面低，黑大底可用炭黑补强，因此选用 4～5# 烟胶片即可，含胶率可确定为 45%左右。

b) 为得到较好的耐磨、耐屈挠性能，可选用普通硫黄硫化体系。硫黄用量比一般工业制品和轮胎胶料低，为 2～2.3 份，以取得较好的柔软性和耐屈挠性能。

根据采用硫化罐、风压、逐步升温的硫化方法，要求胶料定型速度快，多采用促进剂 M/D 或 M/DM/D 并用。其中以 M 为主，D 为副，利用 DM 的增减调节冬、夏季配方的初硫点。M＋DM/D 的并用比通常掌握在 5:（3～4），以保证一定的操作安全、较快的定型速度和较高的物理力学性能。

由于鞋面是纺织材料，不能采用较高温度硫化。为使胶料得到较高性能并加快硫化速度，因此促进剂总用量要大，一般为 1.7 份左右。

活性剂氧化锌为一般用量 5 份；硬脂酸因兼有助分散作用用量确定为 3.5 份以下，用量过多会使胶料黏性下降，易造成大底起鼓或围条黏着不牢而开口。

c) 大底胶料要求压型后收缩率小，半成品尺寸稳定，且成品要求耐磨性好，为此选用较高结构、补强性能和工艺性能都好的高耐磨炉黑作补强剂，用量 40～55 份。若采用高耐磨炉黑和半补强炉黑并用更佳，以取得耐磨性和耐裂口性的综合平衡。填充剂选用陶土，也有一定的补强效果。也可使用碳酸钙。

d) 因配方中使用大量炭黑和陶土，促进剂用量又大，为保证混炼时填料分散性好，操作安全，以及压出、压型和成形操作的顺利进行，软化（增塑）剂的用量要大，可达 30 份左右。一般选用机油和松焦油并用。机油软化效果大，有利减小半成品收缩率；松焦油的增塑、增黏作用好，有利贴合工艺；但用量不宜过大，否则胶料太黏并迟延硫化。也可采用机油和古马隆并用，其中古马隆有增塑、增黏、补强作用，用量可达 15 份左右。

e) 为延长球鞋黑大底的穿用寿命，选用 1 份防老剂 D 以防护热、氧和屈挠疲劳老化，并选用 0.5～0.8 份石蜡，以防护静态下的臭氧老化。石蜡用量不可过多，否则使胶料的粘合性能下降。

② 压出制品——汽车门窗胶条配方　作为压出制品的汽车门窗胶条配方如表 4.9-9 所示。一般压出制品的配方设计步骤和依据是：

a) 天然橡胶有较好的压出性能，因此选择之。根据制品的性能和压出工艺要求确定含胶率，一般在 40%左右。某些性能要求不高的制品，如小型胶管、汽车门窗胶条等含胶率可在 35%左右。

b) 根据压出工艺要求确定生胶塑炼程度，选择补强填充剂和软化（增塑）剂。胶料含胶率低、填料量大，而压出胶料应具有足够塑性以使压出操作顺利进行，因此塑炼胶可塑度应掌握在 0.4～0.45。并需选择易于压出、生热小的填料，如软质或半硬质炭黑，轻体碳酸钙等。在补强性炭黑中则以高耐磨炉黑的压出性能最好。炭黑或非炭黑填料的品种与用量的确定则依据技术指标的高低而定。另需选择有利压出，使胶料收缩率小、表面光滑的软化（增塑）剂的喷出，可选用油膏。软化剂的总用量可根据填料品种、用量及成品硬度要求而定。

表 4.9-9　汽车门窗胶条配方

基本配方		基本配方		技术条件	
天然橡胶	100	石蜡	3	硬度(邵氏 A)	75～80
硫黄	2.75	锭子油	6	拉伸强度/MPa	≥9
促进剂 M	0.75	黑油膏	10	扯断伸长率/%	≥300
促进剂 D	0.42	重体碳酸钙	26	半成品硫化条件 142℃×10 min	
氧化锌	5	轻体碳酸钙	142		
硬脂酸	3	合计	299.92		
防老剂 A	1	含胶率	33.3%		

c) 根据高温压出和采用硫化罐直接蒸汽硫化的方法选择硫化体系。一方面因压出温度较高（一般压出机头温度 70～80℃，口型温度 80～90℃），要求胶料的防焦性能较好；另方面硫化罐直接蒸汽硫化，要求胶料有较快的定型速度，所以促进剂常采用 M（DM）/D 并用，并用比在 5:（1.5～3）范围内，以在焦烧性能和定型速度间取得平衡。

胶管外层胶硫化时外面缠有水布，为得到较好的耐老化性能，促进剂常使用 M（DM）一种或 M/DM 并用。

d) 当某些制品需要与骨架材料黏合时，配方中需适量加入古马隆、松焦油等，如同时要求耐水性与弹性好时，可使用沥青。

5.2　丁苯橡胶

(1) 丁苯橡胶的基础配方

丁苯橡胶的配合与天然橡胶相似。但由于它的非结晶性、不饱和程度较低，以及大分子链柔性较差，因此在配合上较天然橡胶有些区别，基础配方见表 4.9-10。



表 4.9-10　丁苯橡胶基础配方

原材料名称	NBS 标准试验编号	非充油 SBR	充油 SBR（充油量/phr）				
			25	37.5	50	62.5	75
非充油 SBR		100	—	—	—	—	—
充油 SBR		—	125	137.5	150	162.5	175
氧化锌	370	3	3.75	4.12	4.5	4.88	5.25
硬脂酸	372	1	1.25	1.38	1.5	1.63	1.75
硫黄	371	1.75	2.19	2.42	2.63	2.85	3.06
炉法炭黑	378	50	62.50	68.75	75	81.25	87.5
促进剂 NS①	384	1	1.25	1.38	1.5	1.63	1.75

注：硫化条件：145℃ × 25、35、50 min。
① 为 *N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

(2) 丁苯橡胶配方举例

1) 轮胎胎面胶配方　全丁苯橡胶和天然橡胶/丁苯橡胶、充油丁苯橡胶/天然橡胶并用的轮胎胎面胶配方见表 4.9-11 中。

表 4.9-11　轮胎胎面胶配方　　份

配方	1	2	3	配方	1	2	3
天然橡胶	—	70	30	中超耐磨炉黑	—	20	47
丁苯橡胶	100	30	—	槽法炭黑	—	30	—
充油丁苯橡胶	—	—	70	防老剂 D	1	1	1.2
硫黄	1.8	2.3	1.6	防老剂 H	0.4	—	0.3
促进剂 NOBS	1.2	—	—	防老剂 4010	1	1	1.5
促进剂 CZ	—	0.6	1.1	石蜡	2	1	1
促进剂 DM	0.8	0.5	—	松焦油	6	4.5	—
氧化锌	5	5	5	三线油	—	—	5
硬脂酸	3	2	3				
高耐磨炉黑	45	—	—	合计	166.2	166.7	167.9

2) 解放鞋黑底配方　80% 丁苯橡胶解放鞋黑底配方见表 4.9-12。

表 4.9-12　解放鞋黑底配方

原材料名称	用量/份	原材料名称	用量/份
天然橡胶	20	硬脂酸	2.5
丁苯橡胶	80	固体古马隆树脂	24
硫黄	2	机油	14
促进剂 M	1.73	防老剂 D	0.5
促进剂 D	1.17	炭黑	70.1
促进剂 CZ	1		
氧化锌	5	合计	222

3) 一般性能模型制品配方　全丁苯橡胶的一般性能模型制品配方见表 4.9-13。

4) 输水胶管配方　90% 丁苯橡胶的输水胶管配方见表 4.9-14。

表 4.9-13　一般性能模型制品配方

原材料	用量/份	原材料	用量/份	硫化条件 153℃ × 15 min	
SBR1500	100	陶土	10	性能	
氧化锌	5	碳酸钙	32.8	拉伸强度/MPa	10
硬脂酸	2	固体古马隆树脂	5	扯断伸长率/%	370
硫黄	1.5	防老剂 A	1	硬度(邵氏 A)/度	66
促进剂 M	1.5	防老剂 D	1		
促进剂 TMTD	0.2				
高耐磨炉黑	40	合计	200.0		

表 4.9-14　输水胶管配方

原材料	用量/份	原材料	用量/份	原材料	用量/份
SBR1500	90	操作油	4	促进剂 DM	0.3
3# 烟胶片	10	活性碳酸钙	80	促进剂 D	0.7
氧化锌	5	硬质陶土	40	硫黄	2.5
硬脂酸	1	快压出炉黑	15		
石蜡	1	防老剂 D	1	合计	250.5

5.3　顺丁橡胶

(1) 顺丁橡胶的基础配方

顺丁橡胶的配合特点

顺丁橡胶（指高顺式）是类似于天然橡胶立体结构的高聚物。与天然橡胶对比，具有优越的弹性、耐磨性、生热小、耐寒性好等特点，但也存在拉伸强度较低、耐撕裂性差、易崩花掉块、抗湿滑性差、加工性差、具有冷流性等缺点。因此顺丁橡胶配方设计的任务是恰当配合，扬长避短，采取少硫、多促、富软、多炭的原则，以满足制品使用性能的需要。基础配方见表 4.9-15。

表 4.9-15　顺丁橡胶基础配方

原材料名称	NBS 编号	HAF 炭黑配方	原材料名称	NBS 编号	HAF 炭黑配方
顺丁橡胶		100	促进剂 NS	384	0.9
氧化锌	370	3	HAF 炭黑	378	60
硫黄	371	1.5	ASTM 型 103 油		15
硬脂酸	372	2			

硫化条件：145℃ × 25 min、35 min、50 min。

(2) 顺丁橡胶配方举例

1) 轮胎胎面胶配方　顺丁（或充油顺丁）橡胶/天然橡胶不同比例并用的轮胎胎面胶配方见表 4.9-16。

2) 解放鞋黑底配方　70% 顺丁橡胶解放鞋黑底配方见表 4.9-17。

3) 耐磨胶管配方　天然橡胶/顺丁橡胶（50/50）的耐磨胶管配方见表 4.9-18。

4) 运输带覆盖胶配方　天然橡胶/顺丁橡胶以及天然橡胶/顺丁橡胶丁苯橡胶并用的运输带覆盖胶配方见表 4.9-19。



表 4.9-16　顺丁橡胶与天然橡胶并用的轮胎胎面胶配方

项　　目		1	2	3	4	5
配方/份						
1# 烟胶片		100.1	70.0	70.0	50.0	30.0
顺丁橡胶（CB220）		—	30.0	—	—	—
充油顺丁橡胶		—	—	41.25	68.75	96
氧化锌		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硬脂酸		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 RD		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
防老剂 4010NA		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
中超耐磨炉黑		45.0	45.0	50.0	55.0	65.0
操作油（Sunde×4120）		5.0	6.0	—	—	—
促进剂 NOBS		0.5	0.9	0.9	1.1	1.2
硫黄		2.5	1.85	2.0	1.90	1.80
总计		161.0	161.75	172.15	184.75	202.25
胶料相对密度		1.101	1.099	1.113	1.119	1.127
总油/份		5.0	6.0	11.25	18.75	26.25
门尼焦烧（138℃）						
T_5/min		9.7	14.3	17.7	19.2	19.4
T_{35}/min		11.8	17.1	20.4	22.0	22.6
硫化胶性能（143℃）	时间/min					
拉伸强度/MPa	30	29.9	27.3	26.2	23.0	18.7
扯断伸长率/%	30	600	610	650	640	550
300%定伸应力/MPa	30	10.5	8.9	8.7	8.1	8.3
硬度（邵氏 A）	30	61	60	58	59	61
Pico 磨耗指数①	38	89	120	110	127	148
古得里奇试验						
生热/℃	45	32	27	31	35	43
变形/%	45	9.6	5.0	6.8	8.8	10.2

① Pico 磨耗指数 = $\frac{V_0}{V}$ = 100。式中，V 为试验胶料试样的磨损体积，cm^3；V_0 为参照胶料试样的磨损体积，cm^3。

表 4.9-17　解放鞋黑底配方

项　　目	指　　标	项　　目	指　　标	项　　目	指　　标
配方/份		配方/份			
4# 烟胶片	30	硬脂酸	3	硬度（邵氏 A）	64
顺丁橡胶	70	防老剂 A	1	300%定伸应力/MPa	6．9
鞋底再生胶	35	防老剂 D	1	拉伸强度/MPa	12．3
硫黄	1.8	高耐磨炉黑	70	扯断伸长率/%	508
促进剂 M	1	固体古马隆	12	永久变形/%	18
促进剂 DM	1.3	3# 机油	31.2	磨耗减量/（cm^3/1.6 km）	0．46
促进剂 D	0.7	轻体碳酸钙	18	附着力/（N/cm）	32．3
氧化锌	5	合计	281		



表 4.9-18　耐磨胶管配方

项　目	指　标	项　目	指　标	项　目	指　标
配方/份		配方/份			
烟胶片	50	防老剂 4010NA	1	硫化条件	148℃ × 0 min
顺丁橡胶	50	石蜡	1	拉伸强度/MPa	18.7
氧化锌	3	古马隆树脂	10	扯断伸长率/%	605
硬脂酸	2.5	松焦油	6	硬度（邵氏 A）	62
硫黄	1.8	机油	5	永久变形/%	21
促进剂 CZ	1.5	高耐磨炉黑	60	老化系数（70℃ × 48 h）	0.856
防老剂 D	1.2	合计	198	磨耗减量/（cm^3/1.61 km）	0.395

表 4.9-19　运输带覆盖胶配方

项　目	1	2	3
烟胶片	70	50	30
顺丁橡胶	30	50	30
丁苯橡胶	—	—	40
硫黄	1.8	1.4	1.8
促进剂 CZ	0.9	1.4	1.8
促进剂 DM	0.9	1.1	1.8
氧化锌	4	4	4
硬脂酸	2.5	3	3
石蜡	1.0	1.0	1.0
防老剂 A	1.0	0.5	0.5
防老剂 D	1.0	1.5	1.5
固体古马隆树脂	8	12	16
混气槽黑	15	21.5	22.4
高耐磨炉黑	23.9	—	—
中超耐磨炉黑	—	25	30
半补强炉黑	15	11	—
50# 机油	7	—	—
合计	183	182	182
拉伸强度/MPa	19.0	17.7	20.9
扯断伸长率/%	548	603	560
300%定伸应力/MPa	4.7	7.2	8.1
永久变形/%	14	13	14
硬度（邵氏 A）	56	54	60
撕裂强度/（kN/m）	55	68	50
弹性/%			
阿克隆磨耗/（cm^3/1.6 km）	46	40	31
胶与布黏着力/（N/2.5 cm）	0.253	0.204	0.280
上	143	142	105
下	84	101	91

5.4　氯丁橡胶

(1) 氯丁橡胶的基础配方

通常使用的氯丁橡胶包括硫黄调节型和非硫调节型两类。这两类因微观结构的区别，在硫化速度，焦烧性能及加工性能等方面都存在着较大的差别。因此，在配合方面也有不同，基础配方见表 4.9-20。

表 4.9-20　氯丁橡胶基础配方

原材料名称	NBS 标准试样编号	纯胶配方	半补强炉黑配方
氯丁橡胶(CR－W)		100	100
氧化镁	376	4	4
硬脂酸	372	0.5	1
半补强炉法炭黑	382	—	29
氧化锌	370	5	5
促进剂 NA－22	—	0.35	0.5
防老剂 D	377	2	2

硫化条件：150℃ ×（15、30、60）min。

(2) 氯丁橡胶配方举例

1) 氯丁橡胶的耐热胶料配方　非硫调节型氯丁橡胶的耐热胶料配方见表 4.9-21。

表 4.9-21　氯丁橡胶耐热胶料配方

配方编号	1	2	配方编号	1	2
非硫调节型氯丁橡胶	100	100	陶土	35	—
氧化镁	4	4	碳酸钙	39	60
氧化锌	12	10	N－苯基－N′－对甲苯磺酰		
硬脂酸	0.5	0.5	基－对苯二胺	—	1
石蜡	2	—	辛基对苯二胺	—	4
促进剂 NA－22	0.5	1.0	十二烷基硫醇	—	1.5
软化剂	10	—	快压出炉黑	—	20
防老剂	3	—	菜籽油	—	15

2) 橡胶水坝胶料配方　90%通用型氯丁橡胶的橡胶水坝胶料配方见表 4.9-22。

表 4.9-22　橡胶水坝胶料配方

原材料	用量/份	技术指标	
氯丁橡胶（通用型）	90	拉伸强度/MPa	≥14.7
天然橡胶	10	硬度（邵氏 A）	55～60
氧化锌	5	弹回率/%	≥30
氧化镁	4	脆性温度/℃	≤－25
促进剂 DM	0.3	硫化条件　153℃×20 min	
苯二甲酸酐	0.5	硫化胶性能	
硬脂酸	1	硬度（邵氏 A）	58
石蜡	1	拉伸强度/MPa	16.2
防老剂 4010	1.5	扯断伸长率/%	628
防老剂 D	0.5	300%定伸应力/MPa	7.4
半补强炉黑	15	永久变形/%	10.7
高耐磨炉黑	25	弹回率/%	32.9
固体古马隆树脂	5	脆性温度/℃	－36
变压器油	12	磨耗减量/（cm^3/1.61 km）	0.58
合计	170.8		

3）桥梁支座胶料配方　列举非硫调节型氯丁橡胶桥梁支座配方见表 4.9-23。

4）耐酸碱管内外层胶料配方　列举硫黄调节型氯丁橡胶/天然橡胶（50/50）并用的耐酸碱胶管内外层胶料配方见表 4.9-24。

表 4.9-23　桥梁支座胶料配方

硬度（邵氏 A）	50	60	70
配方/份			
氯丁橡胶（WX）	100	100	100
防老剂 AP	2	2	2
硬脂酸	0.5	0.5	0.5
氧化镁	4	4	4
半补强炉黑	30	45	60
操作油	15	10	10
氧化锌	5	5	5
促进剂 NA－22	0.5	0.5	0.5
硫化条件	153℃×20 min		
性能			
拉伸强度/MPa	19.8	19.3	19.3
扯断伸长率/%	520	430	380
硬度（邵氏 A）	49	61	68
压缩永久变形 B 法（70℃×22h）%	—	15	15

表 4.9-24　耐酸碱胶管内外层胶料配方

项　　目	指标	项　　目	指标	项　　目	指标
配方/份		配方/份			
天然橡胶	50	防老剂 A	1.5	拉伸强度/MPa	8.3
21 型氯丁橡胶	50	通用炉黑	25	扯断伸长率/%	436
氧化镁	5	高耐磨炉黑	25	耐酸系数	
硬脂酸	3	陶土	73.8	（40% H_2SO_4，常温×24 h）	1.08
石蜡	1.5	重油	22	老化后（100℃×24 h）	
促进剂 DM	0.7	氧化锌	5	拉伸强度下降率/%	6.4
促进剂 TMTD	0.5			扯断伸长率下降率/%	8.1
促进剂 NA－22	0.2	合计	263.2		

5.5　丁腈橡胶

（1）丁腈橡胶的基础配方

丁腈橡胶的配合与天然橡胶、丁苯橡胶基本相似。但因其本身的极性以及常用作耐油或兼具耐热、耐寒的制品，因此在配合上也需进行调整。基础配方见表 4.9-25。

表 4.9-25　丁腈橡胶的基础配方

原材料	NBS 编号	瓦斯炭黑配方	原材料	NBS 编号	瓦斯炭黑配方
丁腈橡胶		100	硬脂酸	372	1
氧化锌	370	5	促进剂 MBTS	373	1
硫黄	371	1.5	天然气炭黑	382	40

硫化条件：150℃×10 min、20 min、40 min、80 min。

（2）丁腈橡胶配方举例

1）耐低温油丁腈胶料配方　列举耐低温油丁腈胶料配方见表 4.9-26。

2）耐热油丁腈胶料配方　耐 150℃热油的丁腈胶料配方见表 4.9-27。

3）骨架油封胶料配方　列举骨架油封的丁腈胶料配方见表 4.9-28。

5.6　丁基橡胶

（1）丁基橡胶的基础配方

丁基橡胶是一种低不饱和的，典型的非极性橡胶，加工性能差，因此依据不同制品的性能要求其配合与天然、丁苯等不饱和的通用橡胶相比，有许多不同之处。基础配方见表 4.9-29。



表 4.9-26　耐低温油丁腈胶料配方

配方/份		硫化胶性能	
丁腈橡胶（NBR－18）	100		
硫黄	2	拉伸强度/MPa	13.2
氧化锌	5	扯断伸长率/%	450
硬脂酸	1	300%定伸应力/MPa	8.3
促进剂 CZ	1	永久变形/%	11
高耐磨炭黑	50	硬度（邵氏 A）/度	54
癸二酸二辛酯	30	弹性/%	39
防老剂 A	1	脆性温度/℃	－73
防老剂 4010	1	耐寒系数/（－35℃）	0.86
硫化条件　148℃×20 min			

表 4.9-27　耐热油丁腈胶料配方

配方/份		性能特点
丁腈橡胶（NBR－26）	100	工艺安全，混炼胶不喷霜，可在150℃热油中较长时间使用
白炭黑	65	
氧化锌	5	
硬脂酸	1	
邻苯二甲酸二丁酯	10	
防老剂 RD	2	
促进剂 DM	2	
促进剂 TMTD	2	
硫化剂 DTDM	2	
合计	189	

表 4.9-28　骨架油封胶料配方

配方/份		硫化条件 150℃×15 min	
丁腈橡胶（NBR－26）	100		
邻苯二甲酸二丁酯	10	硫化胶性能	
氧化锌	10	硬度（邵氏 A）/度	60
硬脂酸	1	300%定伸应力/MPa	6.3
硫黄	0.1	拉伸强度/MPa	10.1
促进剂 CZ	4	扯断伸长率/%	530
促进剂 TMTD	2	永久变形/%	10
防老剂 4010	1	老化系数（100℃×70 h）	0.85
防老剂 D	1		
半补强炉黑	60		
高耐磨炉黑	20		
合计	209.1		

表 4.9-29　丁基橡胶基础配方

原材料名称	NBS 标准试样编号	纯胶配方/份	槽黑配方	HAF 配方/份
丁基橡胶		100	100	100
氧化锌	370	5	5	3
硫黄	371	2	2	1.75
硬脂酸	372	—①	3	1
促进剂 MBTS	373	—	0.5	—
促进剂 TMTD	374	1	1	1
槽法炭黑	375	—	50	—
HAF 炭黑	378	—	—	50

① 生产中可使用硬脂酸锌，因此纯胶中不使用硬脂酸。
硫化条件：150℃×25 min、50 min、100 min；
150℃×20 min、40 min、80 min。

（2）丁基橡胶配方举例

1）丁基橡胶内胎配方　列举丁基橡胶轮胎内胎配方见表 4.9-30。

表 4.9-30　丁基橡胶轮胎内胎配方

基本配方/份		半成品硫化条件　153℃×15 min	
丁基 301	100	性能	
硬脂酸	1	硬度（邵氏 A）/度	50
氧化锌	5	拉伸强度/MPa	13.6
促进剂 2DC	0.5	扯断伸长率/%	808
促进剂 TMTD	1	永久变形/%	36.5
促进剂 M	0.5		
机油	15		
半补强炉黑	25		
快压出炉黑	25		
硫黄	1.75		
合计	174.75		

2）丁基橡胶水胎配方　列举丁基橡胶水胎配方见表 4.9-31。

表 4.9-31　丁基橡胶水胎配方

基本配方/份		硫化条件　160℃×120 min	
丁基橡胶 301	100	性能	
硬脂酸	1	拉伸强度/MPa	15.7
2402# 树脂	10	300%定伸应力/MPa	13.6
420 活化剂①	1.5	扯断伸长率/%	380
氯化亚锡	2.5	硬度（邵氏 A）	76
凡士林	5	永久变形/%	8
松香	1		
高耐磨炉黑	60		
合计	181		

① 420 活化剂为多烷基苯酚二硫化物，是再生胶的活化剂。在此用来提高胶料的黏着性。

3）电缆绝缘层配方　列举丁基橡胶高压和低压电缆绝缘层配方见表 4.9-32。



表 4.9-32　丁基橡胶电缆绝缘层配方

基本配方	高压绝缘层	低压绝缘层	基本配方	高压绝缘层	低压绝缘层
丁基橡胶	100	100	促进剂 DM	—	4
细粒子炉黑	9	—	硫黄	1.5	0.15
热裂炭黑	9	5	硫化剂 GMF	—	2
硬质陶土	117	130	硫化剂 DGMF	6	—
操作油	5	5	四氧化三铅	10	6
石蜡	5	5	对二亚硝基苯①	0.15	0.15
氧化锌	5	5	合计	267.65	262.30

① 对二亚硝基苯为热处理剂，在此使用的目的在于提高硫化胶的定伸应力和电绝缘性能，并改善压出性能。

5.7　三元乙丙橡胶

(1) 三元乙丙橡胶的基础配方

三元乙丙橡胶的基础配方见表 4.9-33。

表 4.9-33　三元乙丙橡胶的基础配方

原材料	用量/份	原材料	用量/份
三元乙丙橡胶	100	促进剂 TMTD	1.5
氧化锌	5	硫黄	1.5
硬脂酸	1	HAF 炭黑	50
促进剂 MBT	0.5	环烷油	15

硫化条件：第三单体为 DCPD 时，160℃×30、40 min。
　　　　　第三单体为 ENB 时，160℃×10、20 min。

(2) 三元乙丙橡胶配方举例

1) 耐热运输带配方　乙丙橡胶耐热运输带各部位胶料配方见表 4.9-34。

表 4.9-34　耐热运输带胶料配方

配方（份）及性能	胶料名称				
	上盖胶		下盖胶		中间胶
DCPD－EPDM	100		100		70
NR	—		—		30
氧化锌	10		10		10
硬脂酸	1		1		1
硫黄	0.3		0.5		1.5
中超耐磨炉黑	60		50		—
通用炉黑	—		—		25
四线油	10		15		15
歧化松香	8		5		5
氧化镁	3		10		—
碳酸钙	5		—		—
DCP	5~7		—		4
防老剂 D	—		2		2
促进剂 M	—		2		—
促进剂 TMTD }	—		3~5		—
促进剂 ZDC }	—				—
促进剂 CZ	—		—		1
间甲白体系①	—		—		20
硫化胶性能	半成品	成品	半成品	成品	半成品
硫化时间（0.4 MPa）/min	50	55	50	55	50
硬度（邵氏 A）/度	67	70	69	77	55
扯断伸长率/%	419	333	476	439	430
拉伸强度/MPa	18.5	13.9	12.5	11.5	6.4
300%定伸应力/MPa	12.9	13.5	6.5	7.9	4.3

续表 4.9-34

配方及性能	胶料名称					
	上盖胶		下盖胶		中间胶	
硫化胶性能	半成品	成品	半成品	成品	半成品	
永久变形/%	8	6	20	13	15	
阿克隆磨耗/(cm^3/1.61 km)	0.266	0.352	1.062	0.576	2.830	
老化后性能/200℃×8 h						
硬度（邵氏 A）	79	86	84	85	80	
拉伸强度/MPa	6.8	7.6	9.0	9.7	3.0	
扯断伸长率/%	155	191	202	155	212	
阿克隆磨耗/(cm^3/1.61 km)	0.228	0.223	0.211	0.126	—	
测试温度/℃	室温	150	室温	150	室温	150
成品附着力/（N/2.5 cm）						
上盖胶/维纶整芯	24	4.0	—	—	—	—
上盖胶/玻璃布	—	—	8.2	1.56	—	—
玻璃布/玻璃布	—	—	—	—	21.2	5.78

① 白炭黑 15，RS/RH 为 3/1.8。

2) 白胎侧配方　列举天然、乙丙、氯化丁基三胶并用的白胎侧配方见表 4.9-35。

3) 三元乙丙橡胶汽车零件配方　列举几个三元乙丙橡胶汽车零件配方见表 4.9-36。

表 4.9-35　白胎侧配方

基本配方		硫化条件　153℃×40 min	
ENB－EPDM	20	硫化胶性能	
SMR－5	60	硬度（邵氏 A）	53
CIIR（1066）	20	300%定伸应力/MPa	5
二氧化钛	32	拉伸强度/MPa	12.8
煅烧陶土	30	扯断伸长率/%	560
水合硅酸镁	8	撕裂强度(口型"C")/(kN/m)	25.4
氧化镁	0.5	ROSS 屈挠/转	357930
群青	0.2		
滑石粉	20		
硬脂酸	1		
氧化锌	5		
硫黄	0.5		
促进剂 DM	0.75		
烷基苯酚二硫化物①	5		

① 烷基苯酚二硫化物为二烯类橡胶的硫化剂，加热后能放出活性硫，产生硫化作用。硫化胶不喷霜，拉伸强度高，耐热性优良。



表 4.9-36　三元乙丙橡胶汽车零件配方

原料名称	压出制品	模型制品			散热器胶管
		40[①]	50[①]	60[①]	
ENB - EPDM	50	100	100	100	80
充油 DCPD - DPDM	100	—	—	—	40
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 ZDMC	1.5	2	2	2	1.5
促进剂 BZ	—	—	—	—	1
促进剂 TMTD	1.5	2	2	2	2
促进剂 M	0.5	1	1	1	0.5
氧化锌	5	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1	1
快压出炉黑	120	—	—	—	60
半补强炉黑	50	100	100	100	80
中粒子热裂黑	65	—	—	—	55
活性碳酸钙	—	50	50	50	—
环烷油	70	130	110	90	75
硫化条件	150℃ × 45 min	160℃ × 30 min	160℃ × 30 min	160℃ × 30 min	160℃ × 30 min

① 硬度（邵氏 A）值。

编写：张卫勤（四川大学）



第 10 章　生 胶 塑 炼

混炼工艺一般要求塑炼胶的门尼黏度在 60 左右；压延纺织物擦胶工艺要求胶料的门尼黏度在 40 左右。对于生胶的初始可塑度以能满足加工性能要求的生胶，一般不需再行塑炼加工，可以直接进行混炼。例如，近年来，大多数合成橡胶和某些品种的天然生胶，如软门尼黏度，使其初始可塑度在混炼加工的可塑度要求范围之内，因而不必进行塑炼便可直接混炼。至于混炼胶的可塑度大小则可以在混炼过程中加以适当控制。如果对塑炼胶的可塑度要求较高时，也可以进行适当塑炼。各种胶料的塑炼胶可塑度要求如表 4.10-1 所示。

随着恒黏和低黏标准天然生胶品种的出现及合成橡胶的大量应用，生胶塑炼加工的任务已经大为减少。只是由于天然生胶的主要品种烟片胶和绉片胶以及某些品种的合成橡胶因初始门尼黏度较高，还必须经过塑炼。因此，本章叙述的塑炼工艺主要以天然生胶的塑炼为基础。各种生胶的初始门尼黏度值如表 4.10-2 所示。

表 4.10-1　常用塑炼胶之可塑度（威氏）

塑炼胶种类	可塑度要求	塑炼胶种类	可塑度要求
胶布的胶浆用塑炼胶		海绵胶料用塑炼胶	0.50～0.60
含胶率＞45%	0.52～0.56	压出胶料用塑炼胶	
含胶率＜45%	0.56～0.60	胶管外层胶	0.30～0.35
传动带布层擦胶用塑炼胶	0.49～0.55	胶管内层胶	0.25～0.30
三角带线绳浸胶用塑炼胶	0.50 左右	胎面胶用塑炼胶	0.22～0.24
压延胶膜用塑炼胶		胎侧胶用塑炼胶	0.35 左右
胶膜厚度在 0.1 mm 以上	0.35～0.45	内胎胶用塑炼胶	0.42 左右
胶膜厚度在 0.1 mm 以下	0.47～0.56	缓冲层帘布胶用塑炼胶	0.50 左右

表 4.10-2　各种生胶的初始门尼黏度

生胶种类	门尼黏度（ML_{1+4}^{100}）	生胶种类	门尼黏度（ML_{1+4}^{100}）
天然橡胶（烟片）	95～120	软丁苯橡胶	54～64
天然橡胶 SMR－CV①	45～75	丁基橡胶	45～65④
SMR－LV②	40～70	氯丁橡胶（54－1A 型）	43～53
异戊二烯橡胶		氯丁橡胶（54－1B 型）	30～42
烷基铝－卤化钛型	55～90	顺丁橡胶	45～55
丁基锂型	40～55	三元乙丙橡胶（双环型）	50～70
硬丁腈橡胶⑤		氯磺化聚乙烯橡胶－20	30③
NBR－18	120	氯磺化聚乙烯橡胶－30	31③
NBR－26	95	氯磺化聚乙烯橡胶－40	60③
NBR－40	90	氯磺化聚乙烯橡胶－45	37③
软丁腈橡胶	29～47		

① 标准马来西亚恒黏度天然橡胶。
② 标准马来西亚低黏度天然橡胶。
③ 此为 ML_{-4}^{100}。
④ 此为 ML_{-8}^{100}。
⑤ 高温聚合丁腈橡胶，按德弗可塑性换算值。

1　塑炼方法

增加生胶可塑性的方法依其塑化机理的不同可以分为以下几种。

1）物理增塑法　利用低分子增塑剂加入生胶中增加生胶的可塑性的方法，称物理增塑法。其基本原理就是利用低分子物质对橡胶的物理溶胀作用来减小大分子间的相互作用力，从而降低了胶料的黏度，提高其可塑性和流动性。但这种方法不能单独用来塑炼生胶，只能作为生胶塑炼过程中的一种辅助增塑方法，用于提高塑化效果。

2）化学增塑法　利用某些化学物质对生胶大分子链的化学破坏作用来减小生胶的弹性和黏度，提高其可塑性和流动性，这种方法叫化学增塑法，也不能单独用来塑化生胶，只能作为其他机械塑化方法中的一种辅助增塑法使用。

3）机械增塑法　利用机械的高剪切力作用使橡胶大分子链破坏降解而获得可塑性的方法叫机械增塑法或机械塑炼法。这是目前生胶塑炼加工中使用最广泛而又行之有效的增塑方法，可以单独用于生胶塑炼加工，也可以与物理增塑法



及化学增塑法配合使用，能进一步提高机械塑炼效果和生产效率。

机械塑炼法依据设备类型不同又分为三种，即开炼机塑炼法、密炼机塑炼法和螺杆式塑炼机塑炼法。这都是生胶塑炼加工中最常用的塑炼方法。由于设备结构与工作原理上的差别，在具体应用上又各有特点，应当依据具体情况适当选用。

另外，依据塑炼工艺条件的不同，机械塑炼方法又分为低温机械塑炼法和高温机械塑炼法。密炼机塑炼法和螺杆塑炼机塑炼法的塑炼温度都在100℃以上，称为高温机械塑炼法；开炼机塑炼温度在100℃以下，故属于低温机械塑炼法。

2 塑炼原理

生胶塑炼时，可塑性增加的基本原因，是由于生胶分子量降低的结果。如天然胶在开炼机上进行薄通塑炼时，当薄通次数增加，生胶分子量随之降低，其可塑度随之增加。其可塑度、门尼黏度与分子量的变化如表4.10-3。

表4.10-3 天然橡胶薄通塑炼时可塑度、黏度及分子量的变化

薄通 时间/min	薄通 次数	可塑度（威氏）	门尼黏度（ML_{1+4}^{100}）	黏均分子量（$M_\eta\times10^6$）
0	0	0.088	—	1.605
1	5	0.104	81.25	1.432
2	11	0.145	76.60	1.110
3	16	0.337	69.40	0.890
6	31	0.47	58.00	0.628
9	48	0.518	42.30	0.439
15	90	0.646	29.30	0.298
24	134	0.704	21.90	0.248
36	200	—	16.50	0.212

生胶塑炼的实质是使橡胶的大分子链断裂破坏。能够促使大分子链发生破坏降解的因素主要有：机械力的作用，氧的氧化裂解作用，热的热活化作用和热裂解作用。在一定条件下还会有化学塑解剂的破坏作用，以及静电与臭氧的作用等。

在生胶的机械塑炼过程中，机械力的作用和氧的热氧化裂解作用一般都同时存在，只是由于塑炼方法和工艺条件不同，各自所起作用的程度不同而已。如果在机械塑炼的同时，加入化学塑解剂，那么增塑因素就更多了。

2.1 机械力作用

橡胶属于高分子聚合物。高聚物大分子链之间的整体相互作用能远远超过大分子主链中单个化学键的键能。所以，当聚合物材料受到机械力的作用时，在机械力作用能尚未达到完全克服大分子链整体之间相互作用之前，早已超过了大分子主链上单个化学键的键能，于是大分子主链化学键就有可能发生断裂而使大分子链受到破坏。当然，如果这种机械力作用能够均匀地分布到整条大分子主链的每一个化学键上，则由于一条大分子链中包含的化学键数目很大，每个键所承受的平均作用力也就很小了，从而不会造成大分子链的断裂破坏。

由于橡胶的大分子链长径比很大及分子链本身的内旋转热运动使其具有很大的柔顺性，大分子链在自由状态下呈无规蜷曲状态，分子链之间不可避免地会发生相互缠结，再加上分子链之间的相互作用，使大分子链在外力作用下很容易发生局部应力集中现象。若应力集中正好处在键能较低的弱键部位并超过其键能时，便会造成大分子链的断裂降解。机械力作用越大，大分子链被破坏的机会就越多，机械增塑效果就越大。当然，机械力作用还要受到加工温度条件的影响。如果机械力作用集中在一个很小的体积元之内，造成大于5×10^{-9} N/键的集中应力作用，那么机械力作用就能够使大分子链断裂破坏。

机械力作用与橡胶大分子链断裂破坏的概率之间的关系，可用如下公式表示

$$\rho = K_1 \frac{1}{e^{(E-F_0\delta)/RT}} \tag{4.10-1}$$

$$F_0 = K_2\eta\gamma\left(\frac{M}{\overline{M}}\right)^2 \tag{4.10-2}$$

式中，ρ为大分子链断裂概率，代表机械塑炼效果；E为大分子主链的化学键键能，kJ/mol；F_0为作用于大分子链上的有效的机械力，N；δ为大分子链断裂时的伸长；$F_0\delta$为大分子链断裂时机械力做功，kJ；$\tau=\eta\gamma$作用于大分子链上的剪切力，N；$\overline{M}$为大分子的平均分子量；M为大分子的最大分子量（包括有长支链的缠结点在内）；R为气体常数；T为塑炼温度，K；K_1、K_2为常数。

对于某种橡胶来说，E和K_1为定值，低温下RT值不大，大分子链的断裂几率主要取决于F_0。F_0值愈大，ρ值愈大，大分子链断裂破坏的机会越多。而F_0值的大小又取决于机械剪切力τ的大小，以及橡胶的黏度η和分子量M的大小。塑炼温度低，橡胶的黏度和机械剪切力作用增大，F_0值增大，ρ值也大；提高机械剪切力速度γ也会增大F_0和ρ值，橡胶的分子量M值越大，F_0值和ρ值会大大增加。

研究表明，机械力作用下大分子链断裂也是有一定规律的。当大分子链受到剪切力作用时，分子链会沿着流动方向伸展，其中央部分受力最大，伸展程度也最大，而分子链的两端仍保持一定的卷曲状态。当外力作用达到一定程度时，大分子链中央部分便首先断裂。分子链愈长，其中央部分的受力也愈大，分子链也愈容易断裂。顺丁橡胶之所以难于机械塑炼，其重要原因之一就是生胶中缺乏分子量较高的级分。

可以看出，机械力作用下生胶中的高分子量级分逐渐减少，低分子量级分保持不变，中等分子量级分含量增加，故低温机械塑炼过程中橡胶的分子量分布逐渐变窄，如图4.10-1所示。

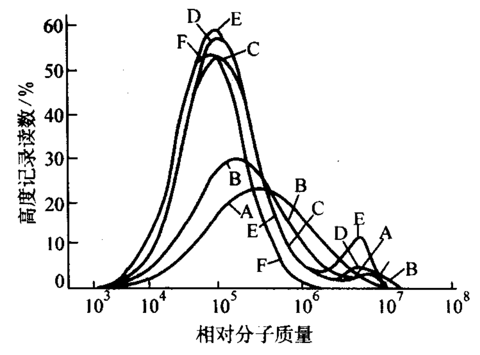


图4.10-1 天然橡胶分子量分布与塑炼时间的关系（用凝胶渗透色谱法测定）

塑炼时间（min）：A—8；B—21；C—38；D—43；E—56，F—76

橡胶在机械力作用下，最初的机械断链作用表现最为剧烈，分子量下降最快，随后渐趋缓慢，到一定时间后不再变化，此时的分子量称为极限分子量，如图4.10-2。生胶种类不同，情况也不同。天然橡胶的极限分子量为7万～10万，

低于7万的分子链不再受机械力破坏，这时的黏度太低，称为过炼。顺丁橡胶的极限分子量为40万，丁苯橡胶和丁腈橡胶因分子的内聚力大于顺丁橡胶，故极限分子量介于天然橡胶与顺丁橡胶之间。但总的说合成橡胶的极限分子量都高于天然橡胶，故都不容易出现过炼现象。

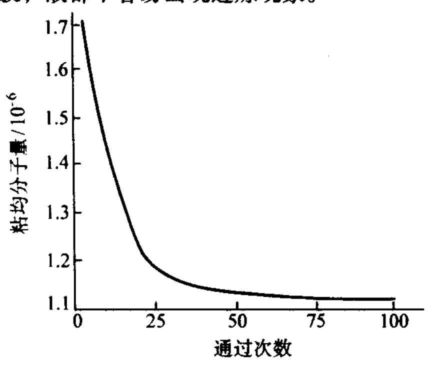


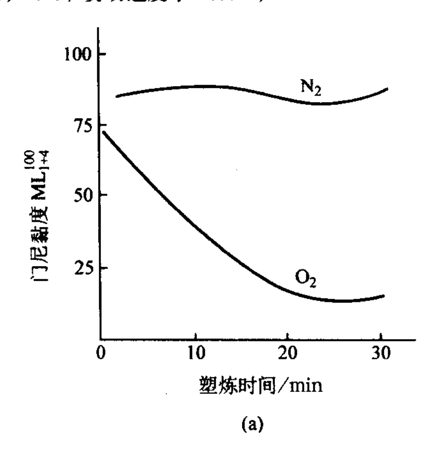
图 4.10-2 橡胶的粘均分子量与开炼机通过次数的关系
（聚异丁烯，40℃，剪切速度 $\gamma=66s^{-1}$）

2.2 氧化裂解作用

在机械力作用下，大分子链断裂生成化学活性很高的大分子自由基，即

$$R—R \xrightarrow{机械力} 2R\cdot$$

这种自由基的活性若不设法予以终止，就很容易重新相互结合或与其他大分子链产生活性传递，引发分子链之间的结构化反应，结果不仅达不到预期的塑炼效果，还有可能导致相反的作用，使橡胶的黏度进一步增大。研究发现，在惰性气体中对橡胶长时间塑炼后，几乎看不出有什么塑炼效果。如图4.10-3所示，在氮气中塑炼时，生胶的门尼黏度几乎不怎么降低，有时甚至还会增加。但在空气中或氧气中进行塑炼时，随着机械塑炼时间的延长，胶料的黏度迅速减小。这就说明，在生胶的机械塑炼过程中，还必须有氧存在，氧是生胶机械塑炼过程中不可缺少的另一个重要因素。没有氧便不可能得到预期的机械塑炼效果。图4.10-3（a）和（b）就足以证明这一点。



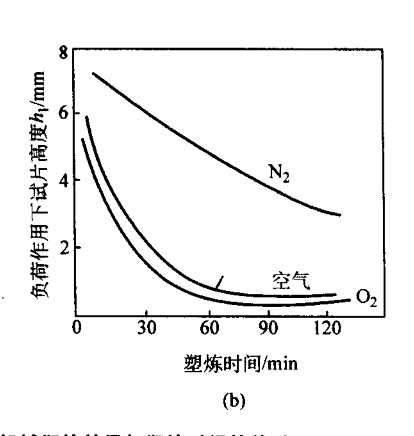


图 4.10-3 天然生胶在不同介质中的机械塑炼效果与塑炼时间的关系

实验研究还证明，经过机械塑炼后，生胶的不饱和程度降低，而重量和丙酮抽出物的含量却增加，丙酮抽出物中主要是含氧化合物，如图4.10-4所示。这充分说明，在机械塑炼过程中氧确实参与了橡胶的化学反应过程。实验证明，结合微量的氧就可以使橡胶的分子量大大减小。当塑炼胶的结合含氧量为0.03%时，橡胶的平均分子量可降低50%；当结合含氧量为0.5%时，橡胶的平均分子量会从10万下降到5千。可见，氧对橡胶大分子链的氧化破坏作用是很大的。实际上，在一般的机械塑炼过程中，橡胶的周围都有空气存在，有氧和橡胶接触。而且橡胶本身又是可以发生氧化反应的高分子有机化合物，氧即可以作为大分子自由基的活性终止剂，使机械力作用生成的大分子自由基活性终止而稳定，又可以直接引发大分子链发生氧化反应而裂解。所以，氧在橡胶的机械塑炼过程中起着大分子自由基活性终止剂和大分子氧化裂解反应引发剂的极为重要的双重作用。只是在不同的温度条件下，各自所起作用的程度不同。

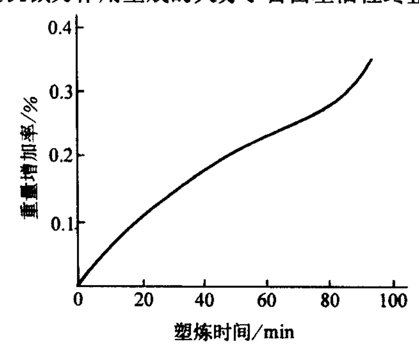


图 4.10-4 天然橡胶在塑炼过程中的质量变化

机械力作用除了直接切断大分子链以外，还能使大分子链处于应力紧张状态而被活化，从而提高了大分子氧化裂解反应的速度。两种作用的程度随塑炼的温度条件不同而异。

2.3 温度的影响

天然橡胶在空气中塑炼时，机械塑炼效果与塑炼温度之间的关系如图4.10-5所示。由图4.10-5可以看出，整个曲

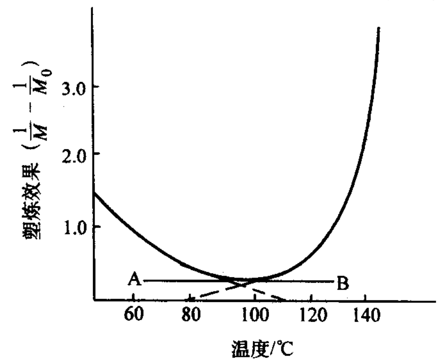


图 4.10-5 天然生胶机械塑炼效果与塑炼温度的关系
M_0—塑炼前的分子量；M—塑炼30 min后的分子量



线分为两部分：低温下机械塑炼效果随着塑炼温度的升高而减小，机械塑炼效果最小，这表明，总的曲线可以视为两条不同的曲线所组成，分别代表两个独立的变化过程。在最低值附近两条曲线相交。其中左边的曲线相当于低温机械塑炼，右边的曲线相当于高温机械塑炼。

实验证明，虽然在低温塑炼阶段必须要有氧的存在，但橡胶的氧化反应规律与一般的化学反应不一样，表现在低温下橡胶降解反应的温度系数为负值，即升高温度会减慢降解反应的速度；其次，若在塑炼时加入氧化反应的迟延剂，对橡胶的机械塑炼效果影响不大；还有，虽然不同种类的橡胶的氧化反应能力很不相同，但在低温机械塑炼过程中的塑炼速度却相近。这些现象充分说明，橡胶在低温下的机械塑炼机理与高温下的不一样。对此现象，可做如下解释。

低温下，氧和橡胶分子的化学活泼性均比较低，氧对橡胶大分子的直接引发氧化作用很小，但是低温下橡胶的黏度很高，机械剪切力作用大大提高，橡胶大分子链在机械力作用下的断裂破坏是主要的，其断裂生成的大分子自由基可以立即与周围空气中的氧相结合，生成分子量较小的稳定大分子，自由基活性得到终止，从而达到了塑炼的目的。所以，低温机械塑炼过程中，橡胶大分子链降解的速度依赖于机械力作用产生的大分子自由基的速度和浓度。降低温度会增大生胶的黏度和机械力对大分子链的破坏作用，从而提高了大分子自由基的生成速度和浓度，也就加快了大分子的降解速度，故塑炼温度越低越有利于提高机械塑炼效果。反过来，温度升高，橡胶的黏度减小，力作用下大分子链之间易发生相对滑动和位移，使机械力作用减小，降低了机械的塑炼效果。

高温时，氧和橡胶大分子的化学活泼性大大提高。这时，氧可以直接引发大分子发生氧化裂解反应，随着温度的升高反应速度急剧加大，所以机械塑炼效果也随之增大。由于大分子的热氧化裂解反应属于自动催化的自由基链反应过程，高温下的氧化反应十分剧烈，使高温下的机械塑炼效果急剧增加。由于高温下橡胶的黏度大大减小，所以机械力对大分子的直接破坏作用也就很小，而主要起搅拌作用，使橡胶的表面不断更新，以增加大分子与氧的接触机会，加速大分子的氧化裂解反应。提高塑炼设备的转速和温度便会加快塑炼速度。当然机械力作用也可以使大分子链受到一定的应力活化作用，促进大分子的氧化裂解反应，但这种作用只占次要地位。

当温度在 115℃左右的范围时，由于机械剪切力作用很小，橡胶大分子和氧的化学反应活性也不高，所以总的机械塑炼效果最小。

2.4 化学塑解剂的作用

在生胶的机械塑炼过程中加入某些低分子的化学物质也能起到化学增塑作用，即使是在惰性介质中进行塑炼，也可显著地提高机械塑炼的效果。如在空气中进行塑炼，则增塑效果就更加显著。这类低分子的物质叫化学塑解剂。

根据增塑机理不同，可以将化学塑解剂分为三种类型：链终止型化学塑解剂、链引发型化学塑解剂和混合型化学塑解剂。

链终止型化学塑解剂在低温塑炼时使用，当机械力破坏大分子生成大分子自由基时，便与塑解剂分子结合而终止其活性，防止大分子自由基发生再结合或活性传递反应，从而稳定已经取得的机械塑炼效果。故这类化学塑解剂又叫自由基接受体型塑解剂，如苯醌和偶氮苯等。

链引发型化学塑解剂是在高温下本身首先发生分解，生成化学活性较大的低分子自由基，然后再进一步夺取大分子链上的活性氢生成大分子自由基，从而引发并加速橡胶大分子链在高温下的氧化裂解反应，提高机械塑炼效果。这类化学塑解剂只适用于高温塑炼时采用。主要有过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈等。

混合型化学塑解剂兼有低温下的链终止作用和高温下的链引发作用两种功能。在低温塑炼时能作为大分子自由基接受体使其活性终止，在高温塑炼时又能直接引发大分子链的氧化裂解反应，从而加快塑炼过程。故这类塑解剂又称为混合型或链转移型化学塑解剂。常用的品种有硫酚、五氯硫酚及其锌盐、2，2′－二苯甲酰胺基二苯基二硫化物等。混合型化学塑解剂对高温机械塑炼和低温机械塑炼均有良好的增塑效果，但硫酚及其锌盐类塑解剂必须加入活化剂才能充分发挥其增塑作用。活化剂是一类金属络合物，如酞化菁或丙酮基乙酸与铁、钴、镍、铜等金属的络合物。金属原子与氧分子之间属于不稳定配位络合，能促进氧的转移，引起—O—O—键的不稳定而使氧更为活泼，因此活化剂在塑解剂中的用量很少而效果却很大。

脂肪酸盐是塑解剂和活化剂的载体，起分散剂和操作助剂的作用，用量很少，既有助于塑解剂的快速均匀分散，又能抑制合成橡胶大分子的环化反应，故商品化学塑解剂多为加有活化剂和分散剂的混合物。

目前，国内外化学塑解剂的品种已有几十种，主要是硫酚类及其锌盐以及二硫化物类，见表 4.10-4。

表 4.10-4 国内外塑解剂的主要种类

成 分	商品名称	研制与生产者
五氯硫酚	12－Ⅱ Renacit Ⅴ	中国 法国
五氯硫酚＋活化剂	Renacit Ⅸ	法国
五氯硫酚＋活化剂＋分散剂	Sj－103 Renacit Ⅷ 塑解剂 R1、R2、R3、R4	中国 法国 中国
硫酚改性塑解剂	劈索 1 号	日本
2，2′－二苯甲酰胺基二苯基二硫化物	12－Ⅰ Pepton 22	中国 英国、美国
2，2′－二苯甲酰胺基二苯基二硫化物＋活化剂	Pepton 44 Noctizer－SK Pepter 3S	美国 日本
2，2′－二苯甲酰胺基二苯基二硫化物＋饱和脂肪酸锌盐＋活化剂 不饱和脂肪酸锌盐＋活化剂	Dispergum 24 Aktiplast F Renacit HX Renacit Ⅶ	法国

必须指出，化学塑解剂的种类虽多，但无论哪一种的增塑效果均不及氧的好。各种化学塑解剂的增塑效果比较如图 4.10-6。

由于塑解剂的增塑作用是化学作用，所以高温机械塑炼时采用化学增塑法最为合理。低温机械塑炼时，若采用化学塑解剂增塑法，则应适当提高塑炼温度才能更充分发挥其增塑效果。

另外，机械塑炼过程中，化学塑解剂应制成母胶形式使用，以免损失，并有利于尽快混合均匀，从而更充分地发挥作用。

2.5 静电与臭氧的作用

用开放式炼胶机进行塑炼时，在金属辊筒表面与胶料之间因剧烈摩擦会产生静电积累，并产生静电放电使周围空气

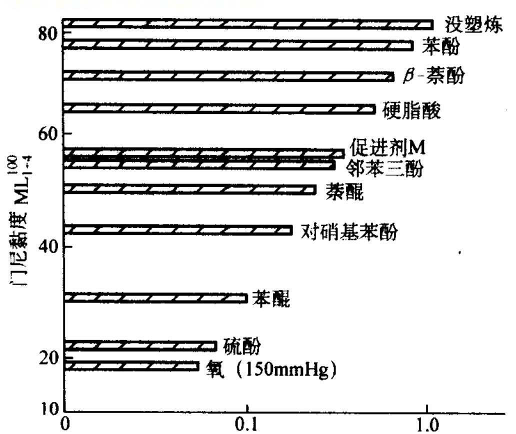


图 4.10-6　各种塑解剂增塑效果比较（NR 在 N_2 气中塑炼 3 min）

中的氧气电离活化生成臭氧和原子氧，它们对橡胶的氧化作用比氧更大，因而对橡胶的塑炼过程亦有一定影响。

2.6　生胶塑炼的反应机理

以天然橡胶为例，低温塑炼和高温塑炼的反应机理分述如下。

1）低温机械塑炼反应机理　低温下机械力作用首先切断橡胶分子生成大分子自由基

$$R—R \longrightarrow 2R\cdot$$

缺氧时，生成的自由基会立即重新结合起来，从而得不到塑炼效果

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R—R$$

若周围存在氧，则生成的自由基会立即和氧发生反应，生成橡胶分子氢过氧化物，并进一步分裂成分子量较小的稳定分子，使可塑度提高

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$

$$ROO\cdot + R'H \longrightarrow ROOH + R'\cdot$$

$$ROOH \longrightarrow \text{分解成稳定的较小分子}$$

可见，在这一反应中，氧是橡胶分子活性自由基受容体，起着阻聚作用。

2）高温机械塑炼反应机理　当塑炼温度较高时，橡胶分子和氧均比较活泼，可直接进行氧化反应而使橡胶分子降解。这种热氧化裂解过程属于自动催化氧化连锁反应过程，通常分为以下三步进行。

链引发　首先由氧夺取橡胶分子上的氢原子生成自由基

$$RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + HOO\cdot$$

链增长　这些活性自由基立即引发橡胶分子产生一系列氧化反应，生成橡胶分子氢过氧化物

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$

$$ROO\cdot + R'H \longrightarrow ROOH + R'\cdot$$

$$HOO\cdot + R'H \longrightarrow HOOH + R'\cdot$$

$R'\cdot$ 又可重新与氧反应生成 $R'OOH$。

链终止　橡胶分子氢过氧化物很不稳定，立即分解生成分子量较小的分子，连锁反应终止

$$ROOH \longrightarrow \text{分解稳定}$$

可见，在高温机械塑炼过程中，主要是氧的引发作用引起橡胶大分子的自动催化氧化连锁反应过程，促使大分子降解。所以，在塑炼过程中，加入具有同样作用的某些化学物质也能引发橡胶大分子的氧化降解过程，增加塑炼效果。这些化学物质称为塑解剂。它能显著缩短塑炼时间，提高塑炼效率。

从以上的讨论可以看出，生胶的机械塑炼过程就是大分子链的降解破坏过程，这既非纯粹的机械降解过程，也不是单一的化学降解过程，而是在多种因素作用下的十分复杂的物理变化和化学变化过程。促使大分子链降解破坏的因素主要是机械力作用和氧的作用。

低温下塑炼时主要靠机械外力的破坏作用引发大分子链生成大分子自由基，然后再进一步与氧反应使其活性终止。氧只是一种大分子自由基的接受体，其直接引发氧化作用很小，这是一个大分子的力－化学降解过程。大分子链氧化降解的速度主要取决于大分子自由基生成的速度和浓度。

高温塑炼时，主要是氧的直接氧化作用促使大分子链降解，氧既是大分子氧化反应的引发剂，又是自由基链反应的终止剂。由于高温下的氧化裂解反应过程具有自催化性，所以又是一个自动催化氧化链反应降解过程。反应速度主要取决于温度。至于机械力的破坏引发作用则很小。

3　塑炼工艺

生胶在塑炼加工前需经一些准备加工，然后才能进行塑炼，塑炼后的胶料还要经过压片、冷却、停放和质量检查、质量合格后方能供下一步加工使用。

3.1　准备

生胶塑炼前的准备加工包括烘胶、切胶、选胶和破胶等处理过程。

1）烘胶　天然生胶经过长时间运输和贮存之后，常温下的黏度很高，容易硬化和产生结晶，尤其在气温较低的条件下，常会因结晶而硬化，使生胶难于切割和加工。因此，应先进行加热软化，这就是烘胶。烘胶的作用就是使硬度减小，结晶熔化，以便于进行切割和塑炼加工，同时还能使水分挥发掉。

烘胶一般在专用的烘胶房中进行。烘胶房的下面和周边设有蒸汽加热器，生胶在烘房内按一定规则和顺序堆放在存放架上，为避免过热变质，不得与加热器接触。烘胶温度一般为 50～70℃，不宜过高，否则会影响橡胶的物理力学性能。烘胶必须达到胶块内外温均匀，否则影响塑炼质量和效率。天然生胶室内的温度保持在 50～60℃，加热时间依季节气候和地区的温度差异而不同。在夏季高温季节，烘胶时间较短，一般为 24～36 h；在冬季低温条件下，加热时间一般为 48～72 h。氯丁橡胶的烘胶温度要低些，一般为 24～40℃，时间为 4～6 h。

2）切胶和选胶　烟片胶的包装方式都是 110 kg 左右的大胶包。为便于使用，必须首先切成 10 kg 左右的小块。

生胶经加温后自烘胶房取出，在切胶前应先剥除胶包的外包皮或刷洗除去表面的沙粒和其他杂物，然后才能进行切割。

切胶用单刃立式切胶或多刃立式及卧式切胶机，具体依生产规模和生产条件而定。

生胶切割后，需经外观检查，并注明胶种。若胶包中有不符等级品种质量规定的生胶，或有杂质、霉烂等现象，应加以挑选和分级处理，以便按质量等级适当选用。

3）破胶　将切好的胶块用破胶机进行破胶，以便进行塑炼。破胶时的辊距一般为 2～3 mm，辊温控制在 45℃以下。破胶容量应适当，以免损坏设备。破胶以后卷成 25 kg 左右的胶卷，以备塑炼。

在夏季高温季节，胶包比较柔软，有时也可以不经破胶而直接塑炼，但这时塑炼操作应特别小心，以保证设备安全。塑炼时间亦应相应加长。

3.2　开炼机塑炼

（1）塑炼工艺方法



开炼机塑炼的操作方法主要有包辊塑炼法、薄通塑炼法和化学增塑塑炼法。

1）包辊塑炼法　胶料通过辊距后，胶片包在前辊筒表面上，随着辊筒一起转动重新回到辊距的上方并再一次进入辊距，这样反复通过辊距受到捏炼，直至达到规定的可塑度要求为止，然后下片、冷却。这就是一次完成的包辊塑炼法，又叫一段塑炼法。一段塑炼法的塑炼操作和胶料的停放管理比较简单方便，但塑炼时间长，效率低，最终能获得的可塑度也较低，不适用于塑炼胶可塑度要求较高的生胶塑炼。

分段塑炼法是先将胶料包辊塑炼一定时间，通常 10～15 min，然后下片、冷却和停放 4～8 h，再将停放后的胶料重新放到炼胶机上进行第二次包辊塑炼一定时间，并下片、冷却和停放。这样反复塑炼数次，直至达到要求的可塑度为止。通常分两段塑炼和三段塑炼即可，具体依可塑度要求而定。分段塑炼法胶料管理比较麻烦，所需胶料停放面积较大，但塑炼温度较低，塑炼效果较好；能达到任意的可塑度要求，适用于可塑度要求较高的生胶塑炼。

2）薄通塑炼法　薄通塑炼的辊距在 1 mm 以下，胶料通过辊距后不包辊而直接落在接料盘上，等胶料全都通过辊距后，再将胶料返回到辊距上方重新通过辊距，这样反复数次，直至达到要求的可塑度为止。具体依可塑度要求而定。胶料的可塑度要求越高，需要通过的辊距的次数也就越多。薄通塑炼法胶料散热快，冷却效果好，机械塑炼效果大，塑炼胶可塑度均匀，质量高，能达到任意的塑炼程度，是开炼机塑炼中最普遍采用的和行之有效的塑炼方法。适用于各种生胶的塑炼加工，也可采用分段方法。

3）化学增塑塑炼法　开炼机塑炼时，可采用化学塑解剂增加机械塑炼效果，提高塑炼生产效率并节约能耗。适用的化学塑解剂类型为游离基接受体型及混合型化学塑解剂，如国产的化学塑解剂 SJ－103 及进口的 Renacit Ⅴ 等，化学塑解剂应以母胶形式使用，并应适当提高开炼机的辊温。

（2）开炼机塑炼的影响因素

影响开炼机塑炼的影响因素主要有辊温、塑炼时间、辊距、辊速和速比、化学塑解剂、装胶料等。

1）辊温　开炼机塑炼属于低温机械塑炼，塑炼温度越低，塑炼效果越好，如图 4.10-7 所示。实验证明，塑炼胶的可塑度与辊温的平方根成反比关系。由于胶料塑炼时的摩擦生热会使辊温升高而降低机械塑炼效果，所以在塑炼过程中必须不断向辊筒内腔通入冷却水冷却辊筒，使辊温保持在较低的温度范围内。但若辊温过低又容易造成设备超负荷而受到损害，天然橡胶通常控制前辊温度在 45～55℃，后辊温度在 40～50℃为宜，采用分段塑炼法和薄通塑炼法有利于辊温的控制。

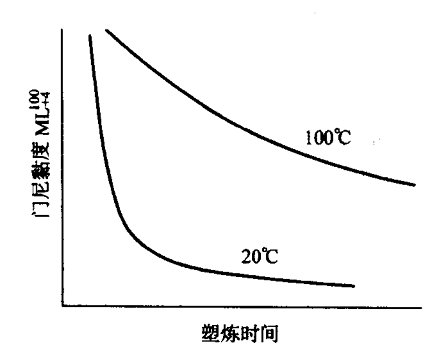


图 4.10-7　辊温对塑炼胶门尼黏度的影响

塑炼温度还与生胶种类有关，各种生胶的塑炼温度范围一般如表 4.10-5。

表 4.10-5　常用生胶的塑炼温度范围

生胶种类	辊温范围/℃	生胶种类	辊温范围/℃
NR	45～55	NBR	40 以下
IR	50～60	CR	40～50
SBR	45 左右		

2）塑炼时间　塑炼时间对开炼机塑炼效果的影响如图 4.10-8。由图可以看出，在塑炼过程的最初 10～15 min，胶料的门尼黏度迅速降低，此后则渐趋缓慢。这是由于塑炼过程中胶料因生热软化，分子链之间易产生相对滑移，降低了机械作用力的效果所致。所以要获得较大的可塑度，最好的办法就是分段进行塑炼。每次塑炼的时间在 20 min 以内，不仅塑炼效率高，最终达到的可塑度也大。

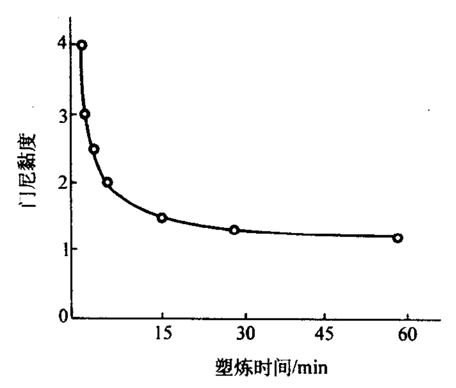


图 4.10-8　天然橡胶门尼黏度与塑炼时间的关系

3）辊距　辊速和速比一定时，辊距越小，机械塑炼效果越大，同时因胶片减薄，冷却效果改善又进一步提高了机械塑炼效果。例如，天然生胶开炼机塑炼时的辊距从 4 mm 减至 0.5 mm 时，胶料的门尼黏度在同样薄通次数内迅速降低，如图 4.10-9 所示。

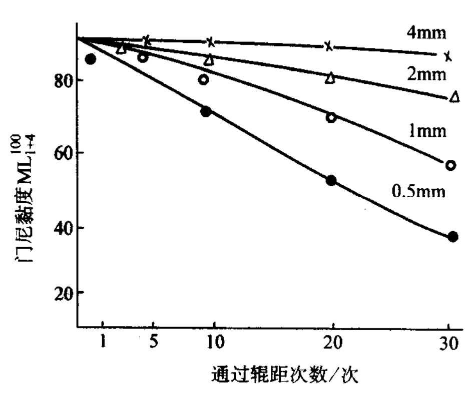


图 4.10-9　辊距对天然生胶塑炼效果的影响

由此可见，采用薄通塑炼法是比较合理的。这种方法对合成橡胶塑炼也很有效。例如难以塑炼的丁腈橡胶等只有采用薄通塑炼法才能获得较好的塑炼效果。

4）辊速和速比　辊距一定，提高开炼机辊筒的转速或速比都会增大胶料的机械剪切作用，从而提高机械塑炼效果，因此，开炼机塑炼时的速比较大，一般在 1.15～1.27 范围内。但速比过大又会使生胶升温过快，反过来又会降低机械的塑炼效果，并加大塑炼过程的能耗；速比过小也会降低机械塑炼效果和生产效率。

5）化学塑解剂　开炼机塑炼时，采用化学塑解剂增塑时，可塑度在 0.5 以内的塑性随塑炼时间增加呈线形增长，故不需分段塑炼，如图 4.10-10 所示。

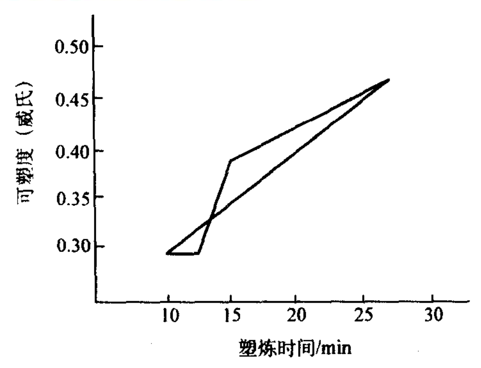


图 4.10-10　促进剂 M 增塑塑炼时可塑度与塑炼时间的关系

适用于开炼机塑炼的化学塑解剂种类有 β-萘硫酚，二苯酰－硫化物，二邻苯甲酰胺基二苯基二苯基二硫化物（Pepton 22），五氯硫酚（RenacitⅤ）及其锌盐（RenacitⅣ），促进剂 M 和 DM 等，M 和DM 的增塑效果如表 4.10-6 所示。

表 4.10-6　促进剂 M 和 DM 对天然生胶的增塑效果①

塑 炼 方 法	用 量/%	辊 温/℃	可塑度（威氏）
纯胶塑炼	0	50 ± 5	0.20
M 增塑	0.4	65 ± 5	0.31
DM 增塑	0.7	65 ± 5	0.25

① 条件：薄通 15 次，辊距1.2 mm，容量 50 kg。

塑解剂的用量，天然橡胶一般为生胶质量的 0.1%～0.35%，合成胶则应增大为2%～3%。

化学塑解剂不仅能提高机械塑炼效果，提高塑炼效率，节约电能消耗，还能减小塑炼胶停放过程中的弹性复原性和胶料的收缩率，如图 4.10-11 和图 4.10-12 所示。

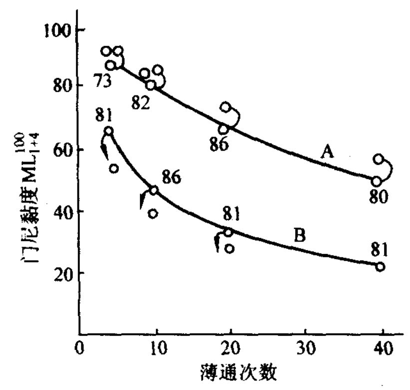


图 4.10-11　天然橡胶门尼粘度与薄通次数的关系

A—无塑解剂；B—有塑解剂；箭头所指为停放 27 日后的值

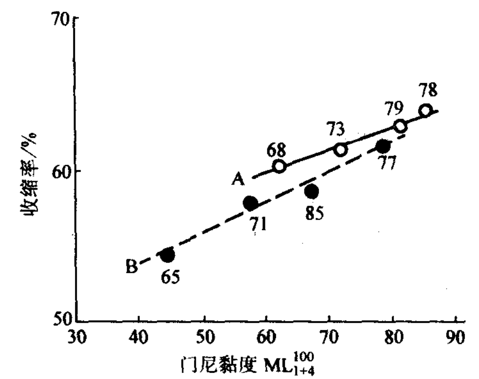


图 4.10-12　天然橡胶收缩率与塑解剂的关系

A—无塑解剂；B—有塑解剂；图中数字为橡胶的温度，℃

采用化学塑解剂增塑时，应适当提高开炼机的辊温，一般控制在 70～75℃为宜。若辊温过高，例如温度升高到 85℃时，反而会降低塑炼效果，因为这时的机械剪切效果显著降低，而热氧化作用尚未达到足够的程度。温度对塑解剂的增塑效果的影响如表 4.10-7。

6）装胶量　开炼机装胶量的大小取决于设备规格与生胶种类，一般凭经验公式来确定。为提高产量，可适当增加装胶量，但装胶量过大，辊距上方的积存胶数量过多，不仅使散热困难，胶温升高，降低塑炼效果，而且使单位时间内胶料通过辊距的次数减小，生产效率下降，同时还会加大操作的劳动强度；装胶量过小也会降低塑炼的生产效率。

表 4.10-7　温度对 M 塑炼的影响①

塑炼温度/℃	胶料的可塑度（威氏）	
	4 h 后	24 h 后
40 ± 5	0.33	0.32
55～60	0.39	0.38
70～80	0.42	0.40

① 促进剂 M 用量为 0.5%，15 min 内薄通 9 次。

合理的装胶量应根据以下经验公式计算

$$Q = KDL \quad (4.10\text{-}3)$$

式中，Q 为塑炼装胶量，L；K 为经验系数，一般取值范围为 0.006 5～0.008 5，L/cm²；D 为前辊筒直径，cm；L 为辊筒工作部分长度，cm。

合成胶塑炼时生热量多，升温快，应适当减小容量，如丁腈橡胶塑炼容量一般比天然橡胶低 20%～25%。

3.3　密炼机塑炼

（1）塑炼工艺方法

塑炼机塑炼又叫做高温机械塑炼。生胶在密炼机混炼室内，受转子的强烈机械扯裂作用，同时，在较高温度下（120℃以上）受空气中氧的作用，在几分钟内就获得一定的可塑度。

用密炼机塑炼时，将生胶加入密炼室内，在一定的温度和压力条件下塑炼一定时间，直至达到所要求的可塑度为止。在塑炼过程中，要不断地对密炼室壁、辊筒和上、下顶栓通入冷水进行冷却，以控制塑炼温度。如果胶料所要求的可塑度较大，一次塑炼达不到要求，亦可采用两段塑炼方法。生产实践中常用化学塑解剂塑炼方法。由于密炼机塑炼温度比较高，采用塑解剂塑炼效果要比开炼机低温下的增塑效果大，所以，塑炼温度可以比纯胶塑炼的温度适当降低。如促进剂 M 增塑塑炼温度在 140℃左右即可。而一般纯胶塑炼温度在 160～180℃。但是，高温下塑炼胶质量较难控制，容易产生过炼而使橡胶的物理力学性能下降，因此必须严格控制塑炼工艺条件，才能确保胶料质量。

（2）密炼机塑炼的影响因素

1）塑炼温度　密炼机塑炼属于高温机械塑炼，温度较高，且随温度的升高效果急剧增加。但温度过高有可能导致过炼使胶料的物理力学性能降低。所以密炼机塑炼天然生胶时，其排胶温度一般控制在 140～160℃范围，快速密炼机塑炼排胶温度可能达到 180℃。合成橡胶塑炼时温度应适当降低，如丁苯橡胶用密炼机塑炼时，其排胶温度应控制在 140℃以下，否则会发生大分子链支化和交联，产生凝胶，反而会使胶料的可塑度降低。丁腈橡胶不能用密炼机塑炼；否则，不但不能获得塑炼效果，反而会生成凝胶。

2）塑炼时间　排胶温度一定，起初密炼机的塑炼效果随塑炼时间的变化几乎呈线性增大，随后逐渐减慢。这很可能是塑炼过程的后期密闭室中低分子挥发物增多，减少了氧



的含量所致。这时采用分段塑炼便可得到克服。分段塑炼法不仅提高了生产效率，还能节约能量消耗。

密炼机塑炼时必须严格控制排胶温度和时间，否则极易发生过炼现象。

3）转子速度　转子旋转的速度对密炼机塑炼效果影响很大。在一定的温度下，转子速度越快，胶料达到同样可塑度所需要的塑炼时间越短。所以，提高转子速度可以大大提高生产效率。表 4.10-8 是用实验室密炼机测定的结果。

表 4.10-8　转子转速对密炼机塑炼效果的影响

转速 r/min^{-1}	时间 /min	威氏可塑度实验压缩后的高度 h_1/mm					
		30℃	50℃	65℃	94℃	121℃	150℃
25	30	3.27	3.43	4.30	4.51	4.00	2.90
50	15	3.73	3.77	4.41	4.09	3.45	2.60
75	10	3.91	4.02	4.27	3.79	3.17	2.50

4）上顶栓压力　炼胶时上顶栓要对胶料施加一定的压力，以增加对胶料的剪切和摩擦力作用。上顶栓压力一般在 0.5~0.8 MPa。随着密炼机转速的加大，也有达到 1.0 MPa 者。在一定范围内提高上顶栓压力有利于提高密炼机塑炼效果和生产效率。

5）化学塑解剂　密炼机塑炼温度高，采用化学塑解剂增塑法最合理且最有效，这样不仅能更充分地发挥塑解剂的增塑效果，而且在同样条件下还可以降低排胶温度，提高塑炼胶质量。例如，用促进剂 M 增塑时，天然生胶的塑炼排胶温度可由纯胶塑炼时的 160~180℃降低到 140~160℃，能耗可以节省。同时，采用化学增塑剂的塑炼胶其弹性复原性也比较小。

密炼机塑炼时用的化学塑解剂品种主要有硫酚及其锌盐、二硫化物及其锌盐、胺类化合物等。目前使用较广泛的是二硫化物和促进剂 M，它们对烟片胶的增塑作用如表 4.10-9。由表可见，二邻苯甲酰胺基苯基二硫化物的增塑效果最好，五氯硫酚及其锌盐和 β-萘硫酚次之，促进剂 M 最差。因此，二硫化物是密炼机塑炼较适用的化学塑解剂。随着塑解剂用量的增加，塑炼胶的可塑度增大，弹性复原性减小，如表 4.10-10。

表 4.10-9　几种化学塑解剂的增塑效果

（11 号密炼机，20 r/min）

塑解剂种类	用量 /份	温度 /℃	时间 /min	容量 /kg	可塑度（威氏）
无塑解剂	0	140	15	120	0.380
促进剂 M	0.5	140	14	120	0.420
五氯硫酚锌盐	0.2	140	10	120	0.390
五氯硫酚	0.2	140	10	120	0.483
2，2′－二苯甲酰胺基苯基二硫化物	0.2	140	10	120	0.485
β-萘硫酚	0.4	140	10	80	0.478

表 4.10-10　二苯甲酰胺基苯基二硫化物用量对天然胶密炼机塑炼效果的影响

用量 /质量份	密炼室温度/℃	时间 /min	试片压缩后高度（威氏）/mm			
			100℃×3 min 压缩	100℃×1 min 后弹性复原	室温停放 12 d 后	
					100℃×3 min 压缩	100℃×1 min 后弹性复原
0	141	6	3.65	0.60	3.75	0.73
0.062 5	141	6	2.53	0.25	2.78	0.35
0.125 0	141	6	2.33	0.15	2.55	0.23
0.250 0	141	6	2.18	0.08	2.38	0.20
0.500 0	141	6	1.85	0.13	2.15	0.13
1.000 0	141	6	1.68	0.03	1.90	0.18

在密炼机中采用化学塑解剂增塑塑炼时，还可使塑炼与胶料混炼合并在一起进行，不仅简化了工艺，节约能耗与时间，而且有利于炭黑的分散。

另外，采用上述合并一段塑－混炼工艺时，应适当提高塑解剂的用量，由 0.1~0.2 份增加到 0.25 份，以补偿炭黑对塑解剂吸附作用所造成的影响。

6）装胶量　实验证明，密炼机塑炼时，必须依其规定的装填系数大小合理确定装胶量。当装胶量在不大的范围内变动时，对塑炼效果影响不大。但若装胶量过小，胶料塑炼效果降低；反之，装胶量过大会使胶料塑炼不均匀，且会使排胶温度上升，并会使设备超负荷运转而易于损坏。在密炼机允许范围内适当提高装胶量，可以提高塑炼效率。所以，应当以密炼机装填系数大小和密闭室的磨损程度并通过实验来确定合理的装胶量。另外，有时为降低排胶温度又必须适当减小装胶量。这些都应视具体情况而合理确定。

3.4　螺杆塑炼机塑炼

（1）塑炼方法

开炼机和密炼机塑炼都是间歇式操作的。所以，近年来国内外均有应用螺杆塑炼机进行生胶塑炼的。它与开炼机和密炼机的间歇式生产根本不同点是，可进行高温连续塑炼，适合组织机械化、自动化生产。它具有生产能力大、动力消耗少等优点，最适合于胶料品种少而耗量大的大型工厂使用。但根据目前某些工厂的实际使用情况来看，由于排胶温度较高，胶料的热塑性较大，质量较差。此外，胶料所能达到的可塑度也低，最高只能达到二段塑炼胶的可塑性。同时可塑性也不稳定，使应用受到限制。因此，螺杆塑炼机的推广应用问题仍有争论。当前只用于天然生胶一段塑炼胶的连续塑炼。

螺杆塑炼机塑炼是使生胶在机腔内受螺杆的螺纹与机筒壁的摩擦搅拌，并借螺杆沿机筒向前推动胶料而进行塑炼的。由于塑炼温度比较高（天然橡胶塑炼排胶温度达 180℃），致使生胶在高温下氧化裂解而获得可塑性。

操作之前，先用蒸汽将机身、机头、螺杆预热至一定温度，然后将胶块填入进行塑炼。塑炼胶由机头口型之空隙挤出。正常操作过程中，螺杆、机身均需不断通入冷水进行冷



却，以控制塑炼温度适当。

(2) 螺杆塑炼机塑炼的影响因素

螺杆塑炼机塑炼过程中，影响塑炼效果的主要因素是温度、填胶速度、机头出胶空隙大小以及生胶的温度等。

塑炼温度过低，不能获得良好的塑炼效果，设备负荷也太大；温度过高，会使胶料过度氧化而影响胶料质量。天然橡胶塑炼温度范围一般控制在：机头 90～100℃，机身 80～90℃，机尾 60℃以下。排胶温度为 180℃以下。

填胶速度应与机腔容量相适应。速度过快，胶料在机筒内停留时间太短，塑炼程度不够，出现“夹生”现象，可塑度不均匀。速度太慢，会使胶料过度氧化裂解而降低其力学性能，并且降低了生产效率。

机头出胶空隙大小依胶料可塑度要求而定。空隙小，出胶量少，生产能力小，胶料获得的可塑度大。空隙大，出胶量多，生产能力大，但胶料可塑度低。将 ϕ300 mm 螺杆塑炼机的出胶空隙调至最小时，胶料可塑性大约可达到 0.38～0.43 之间。

生胶在塑炼以前必须先切成 8～10 kg 的小块，并预热至 70～80℃。这样操作比较容易，塑炼出来的胶料可塑度较高且均匀。因此，使用螺杆塑炼机塑炼时，必须相应改进烘胶措施，才能充分发挥设备的潜力。

4 塑炼后的补充加工

1) 压片或造粒　塑炼后的胶料必须压成 8～10 mm 厚的规则胶片，或者根据需要制成胶粒，以增加冷却时的散热面积，便于堆放管理和输送，称量配合操作。

2) 冷却与干燥　塑炼胶压片或造粒后，温度仍比较高，应立即浸涂或喷洒隔离剂液进行冷却隔离，以防堆放过程发生粘结，再用冷风吹干，防止胶料中含有水分并使温度降到室温。

3) 停放　干燥后的胶片按规定堆放 4～8 h 以上才能供给下道工序使用。

4) 质理检验　停放后的塑炼胶在使用前还要进行质量检查，可塑度符合要求才能使用。若可塑度偏低，需进行补充塑炼，使之符合规定再用；若可塑度偏大，可少量掺混使用，严重者必须降级使用。

5 合成橡胶的机械塑炼特性

多数合成橡胶的机械特性与天然橡胶不同，对此需予以充分注意。尽管合成橡胶在机械塑炼过程中其粘度降低的倾向与天然橡胶相似，但其效果远低于天然橡胶，且在 150～160℃的高温下塑炼时还容易产生凝胶。总的来说，绝大多数合成橡胶比天然橡胶难于进行机械塑炼。

根据生胶的机械塑炼机理，在低温下塑炼时，要获得必要的机械塑炼效果，就必须具备以下条件：

1) 大分子链中有较弱的化学键存在；

2) 大分子链容易受到机械力的作用；

3) 大分子链在机械力作用下断裂生成的自由基低温下比较稳定，不容易发生再结合或与其他分子链发生活性传递；

4) 大分子氧化生成的氢过氧化物分解时应导致大分子链断裂破坏，而不应成为大分子间交联反应的引发剂。

对天然橡胶来说，上述条件基本上都能满足，故比较容易用机械塑炼法进行塑炼。

但大多数丁二烯合成橡胶都不具备这些条件。首先，丁二烯合成橡胶分子链中不具备天然橡胶分子中的甲基共轭效应，因而没有像天然橡胶那样的弱键存在；其次，合成橡胶的平均分子量一般都比较低，初始黏度低，机械力作用下容易发生分子间相对滑移，减小了分子链的受力作用；同时，多数合成橡胶在外力拉伸下结晶性很小或根本不发生结晶，这又进一步减小了机械力的作用。所以，合成橡胶分子链难以被机械力破坏。另外，低温下丁二烯类橡胶大分子链被外力破坏生成的自由基的化学稳定性比天然橡胶低，缺氧时容易发生再结合而失去机械塑炼效果，或发生分子间活性传递，产生支化或凝胶而不利于塑炼。当有氧时虽发生氧化降解，但同时也发生支化和产生凝胶。故合成橡胶低温机械塑炼效果不如天然橡胶好。

高温塑炼时，天然橡胶大分子链氧化生成的大分子氢过氧化物分解反应主要导致大分子降解。但丁二烯类合成橡胶大分子氢过氧化物在发生裂解反应的同时还会产生凝胶。这是因为高温下丁二烯类橡胶大分子自由基活性比天然橡胶大所致。

另外，严格地讲，合成橡胶本身就含有部分交联结构的分子，这也是难于塑炼的原因之一。同时，合成橡胶的分子结构不如天然橡胶稳定，在贮存过程中容易发生结构化反应使门尼黏度增大，产生自然硬化现象。为此，在合成过程中常加入适量的防老剂改善贮存时的结构稳定性，这恰好又是对化学增塑作用的抑制。因此，在合成橡胶使用前，必须严格进行质量检验，防止过期使用。在机械塑炼时应尽可能采用低温、小辊距操作，并减小炼胶容量。

但是，改善合成橡胶加工性能的最合理的方法还是控制和调节其聚合度和分子量分布，制得初始门尼黏度较低、加工性能较好的生胶（如软丁苯、软丁腈）。这些橡胶不必进行塑炼。天然橡胶中的恒黏度和低黏度标准胶也不需要塑炼。即可直接进行混炼。

目前，塑炼的主要任务除天然生胶以外，还有高温聚合的丁腈橡胶类高门尼值合成胶品种。

合成橡胶经过机械塑炼后的弹性复原性比天然橡胶大。因此，合成橡胶经过塑炼后最好不要进行停放，应立即进行混炼，以获得较好的效果。

编写：张卫勤（四川大学）



第 11 章 胶 料 混 炼

1 混炼工艺

一种典型的密炼机混炼自动称量加料系统如图 4.11-1 所示。

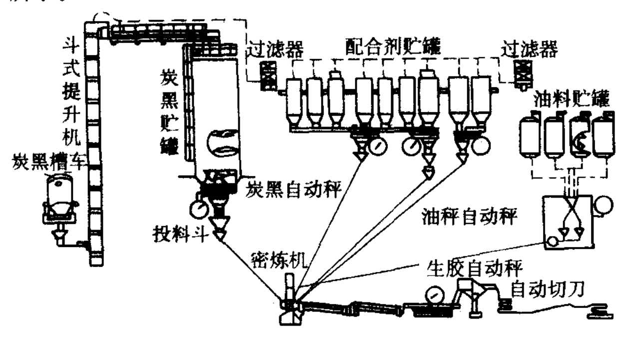


图 4.11-1 混炼自动称量及投料系统示意图

混炼加工过程中采用的混炼方法分间歇混炼和连续混炼两类。用开放式炼胶机混炼和用密闭式炼胶机混炼都属于间歇混炼，利用专门的连续混炼机混炼则属于连续混炼。间歇混炼方法应用最早，至今在生产中仍广泛采用，并且正在向着采用高速、高压密炼机进行高压、快速混炼的方向发展。连续混炼是近年来世界上刚刚发展起来的。为使混炼操作自动化、连续化，所采用的设备为外形跟压出机类似的连续混炼机。在混炼过程中，生胶和配合剂连续自动地投入炼胶机中，而混炼胶不断地由排胶口自动排出。

连续混炼方法的优点是，生产效率高；机械化自动化程度高；设备占地面积小，节省半成品存放空间；设备结构简单，重量轻；适用范围广，不仅用于混炼，还可用于热炼和其他作业。但称量和加料系统相当复杂，必须严格保证配料的精确和连续供料。

目前，连续混炼设备的改进和应用虽已有所进展（已能用以做最终混炼，补充混炼，热炼和当冷喂料压出机用），但还不能用做第一段混炼即母胶混炼。所以，在现代炼胶工艺中仍以采用密闭式炼胶机为主，混炼方法也仍普遍采用两段混炼方法。

本节着重讨论开放式炼胶机和密闭式炼胶机混炼工艺及其影响混炼过程的主要因素，并简单介绍连续混炼方法及其设备工作原理。

1.1 开炼机混炼

开炼机混炼是橡胶工业应用最早的混炼方法，开炼机混炼生产效率低，劳动强度大，操作不安全；混炼时配合剂的飞扬损失大，污染环境；混炼胶的质量也不如密炼机的好。但是，开炼机混炼后机台容易清洗，变换胶料配方比较灵活，适合于配方种类多变、生产批量小的小规模生产和试验室小型实验用胶料的混炼。另外还有些不适于用密炼机混炼的胶料，如发泡胶料、硬质胶胶料、某些合成胶、硅橡胶和混炼型聚氨酯橡胶等，以及某些浅色和彩色胶料，适合于采用开放式炼胶机混炼。所以开炼机混炼方法目前在橡胶工业生产中仍占有一定的位置。

开炼机混炼依胶料种类、用途和性能要求不同，工艺条件也各有差别。但对整个混炼过程来说，须注意掌握的工艺条件和影响因素主要有以下几方面。

1）装料容量和堆积胶　每次混炼的胶料容积大小必须依炼胶机的规格及胶料配方特性合理确定。容量过大会使辊距上方的堆积胶量过多而难以进入辊距，使混炼分散效果降低，而且因散热不良会使混炼温度升高，容易产生焦烧现象而影响胶料质量。容量过大还会导致设备超负荷和劳动强度加大等一系列其他问题，容量过小会降低生产效率。所以容量过大过小都不利。

实际的混炼装胶容量还必须参考胶料配方和性质对计算结果加以适当修正。例如合成胶混炼时的生热量较多，配方含胶率低填充量大，密度大的胶料，其混炼容量都应适当减小。天然胶混炼生热量少，以及采用母炼胶混炼的胶料，其混炼容量可适当增加。

2）混炼温度　混炼过程中，胶料受到强烈剪切摩擦作用产生大量的热，胶料温度迅速升高，如不及时降低胶温，将会导致胶料软化而降低剪切分散效果、胶料发生焦烧，某些低熔点配合剂熔化后结团而无法分散等严重后果。因此，在混炼过程中，必须在辊筒内通入冷却剂（主要是冷水），使胶料温度不致过高；但胶料温度也不宜过低，胶料温度低，黏度升高、流动性差，对物料混合不利（这在混炼基本理论一节中已有叙述）。因此，混炼温度应控制在适宜的范围内。

此外，为了便于操作，要求胶料包前辊，为此应使前后辊保持一定温差。天然橡胶包热辊，因此前辊辊温应高于后辊辊温。多数合成橡胶易包冷辊，故前辊辊温应低于后辊辊温。由于合成橡胶混炼时生热较多，前后辊温应各低于天然橡胶 5～10℃。

各种橡胶开炼机混炼的适用辊温参见表 4.11-1。

表 4.11-1 各种橡胶开炼机混炼的适用温度范围

胶　种	辊温/℃		胶　种	辊温/℃	
	前辊	后辊		前辊	后辊
天然橡胶	55～60	50～55	氯醇橡胶	70～75	85～90
丁苯橡胶	45～50	50～60	氯磺化聚乙烯	40～70	40～70
丁腈橡胶	35～45	40～50	氟橡胶 23－37	77～87	77～87
氯丁橡胶	≤40	≤45	氟橡胶 23－11	49～55	47～55
丁基橡胶	40～45	55～60	丙烯酸酯橡胶	40～55	30～50
顺丁橡胶	40～60	40～60	聚氨酯橡胶	50～60	55～60
三元乙丙橡胶	60～75	85 左右	聚硫橡胶	45～60	40～50

3）混炼时间　开炼机混炼时间受开炼机转速和速比，装料容量和加料顺序，混炼的操作方法及混炼温度、胶种和配方的影响。混炼时间短，配合剂分散不良，胶料质量和性能差；混炼时间过长容易发生焦烧和过烧现象，也降低胶料质量和性能，生产效率也低。适宜的混炼时间由试验确定，并应在保证混炼质量的前提下尽可能缩短混炼时间，以提高生产效率和节约能耗。

4）辊距　炼胶机的辊距一般为 4～8 mm。辊距减小，胶料通过辊距时的剪切效果增大，会加快混合分散速度；但同时也增加生热量和升温速度，并使堆积胶量增多，散热困难，又不利于剪切分散效果。所以，随着混炼过程的配合剂不断加入，胶料的容积增大，辊距也应逐步调厚，以保持辊距上方的堆积胶量适当。

5）辊速与速比　提高辊筒的转速和速比会加大混炼时

对胶料的剪切作用与混合分散效果，但也会提高胶料混炼时的生热和升温速度，又不利于提高剪切效果。辊速过快操作危险性也大，辊速和速比过小又会降低机械剪切分散效果和生产效率。所以开炼机混炼的辊筒转速一般控制在 16～18 r/min，速比范围一般在 1：（1.1～1.2）（比生胶塑炼要求的速比小）。

6）加料顺序　加料顺序是影响开炼机混炼质量的重要因素之一。合理的加料顺序，对保证胶料的质量有利，混炼操作也较易进行。加料顺序不当，会影响配合剂的均匀分散、会导致胶料出现脱辊、过炼或焦烧等现象，造成不良后果。加料顺序应根据生胶性质、配合剂所起的作用和混炼特性及其用量的多少等而定。一般是用量少、难分散的先加；用量多、易分散的后加；为了防止焦烧，促进剂和硫化剂应分开加，硫化剂通常在最后加。开炼机混炼的一般加料顺序如下：

生胶（包括并用胶、母炼胶、再生胶）→固体软化剂→小料（防老剂、促进剂、活性剂）→补强填充剂→液体软化剂→硫化剂→超速促进剂→薄通→下片。

液体软化剂一般待粉状配合剂吃尽以后再加，以免粉剂结团和胶料柔软打滑，使混炼不均匀。若补强填充剂和液体软化剂的用量较多时，可分批交替加入，以提高混炼速度。以上为一般的加料顺序。对于某些特殊胶料，则另有特殊加料顺序。例如，硬质胶硫黄含量高达 30～50 份，最后加硫黄不仅难以短时间混炼均匀，而且还会延长混炼时间，导致胶料焦烧，故应先加硫黄，最后加入促进剂母胶或油膏。这样既可保证二者混炼均匀又不会引起焦烧现象。又如海绵胶胶料，其生胶可塑性特别大，软化剂用量也特别多，此时应将软化剂放在最后加入，以免由于胶料流动性太大而影响其他配合剂的分散。内胎胶料应在滤胶以后压出之前在热炼机上加硫黄，以防胶料在滤胶时因高温而产生焦烧现象。

7）配合剂添加量　粉状配合剂主要靠堆积胶的作用而被混入橡胶内部。当混炼初期堆积胶表面被粉剂完全覆盖时，混炼的吃粉速度是恒定不变的，随着堆积胶表面配合剂的不断混入，其数量逐渐减少，到不能完全覆盖堆积胶表面时，配合剂的吃粉速度便开始减慢，如图 4.11-2 中偏离直线的曲线部分。所以，为了加快混炼的吃粉过程，应尽可能把每次配合剂的数量添足一些，这样可以缩短混炼时间。从图 4.11-2 可以看出，药品一次添加量从 Q 增加到 P 时，虽然混入生胶中的药品数量都是 Q，但需要的混炼时间却由 X 缩短至 Y。

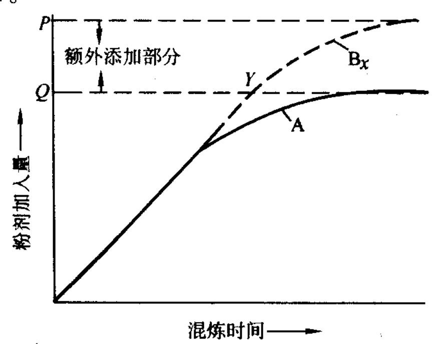


图 4.11-2　配合剂添加量和混炼时间的关系
A—加入量为 Q；B—加入量为 P

1.2　密炼机混炼

密炼机混炼是在高温和加压条件下进行的。与开炼机相比，密炼机混炼的优点是混炼容量大，混炼时间短，效率高；排料、混炼和投料操作易于机械化、自动化，劳动强度低，操作安全，药品飞扬损失少，胶料质量和环境卫生条件好。密炼机混炼的缺点是密炼机混炼室散热困难，混炼温度很高且难以控制，用于对温度敏感的胶料混炼受到限制，不适于浅色胶料和品种变换频繁的胶料混炼。另外，密炼机的排料不规则，必须配备相应的补充加工设备。

尽管如此，密炼机混炼方法仍然是制造炭黑混炼胶的最理想的混炼方式。在现代橡胶工业生产中，凡是能用密炼机混炼者都已不再用开炼机混炼，密炼机混炼已成为现代混炼工艺。

密炼机混炼可分为一段混炼法和两段混炼法。

1）一段混炼法　一段混炼法是指从混炼开始到混炼完毕一次完成制造混炼胶的方法。一段混炼时，为使胶温上升不致过高，一般采用慢速密炼机（20 r/min）。混炼时按加料顺序和操作条件进行混炼。由于混炼过程中胶温一般在 120℃左右，为了防止焦烧，硫黄（硫化剂）一般不直接加到密炼机内的胶料中，而是将未加硫黄的胶料排至压片机上薄通冷却至 100℃以下后，再加入硫黄，胶料经翻炼均匀后，下片冷却，停放备用。

一段混炼，根据除硫黄外加料顺序的不同和是否使用种子胶，又可分为顺混法、逆混法和引料法。

顺混法　此法即为常规的分批逐步加料法。其加料顺序通常是：橡胶（生胶、塑炼胶、并用胶、再生胶）→固体软化剂（硬脂酸、石蜡等）→小料（防老剂、促进剂、活性剂）→填充剂（炭黑、碳酸钙等）→液体软化剂→排胶至压片机上加硫黄。

填充剂（如炭黑）用量较多时，可分为 2～3 次加入。由于胶温较高，胶料黏度较低，故液体软化剂不宜在填充之前加入以免使胶料过软而不利于填充剂混合分散。液体软化剂与炭黑不应同时加入，以免结团。

逆混法　逆混法又称倒混炼法。其加料顺序与上述顺混法相反：炭黑→生胶（或塑炼胶等）→小料、软化剂→加压混炼、排胶。此法的优点是能充分利用装料容积，减少混炼时间（因所有配合剂都一次加入，减少了上顶栓的升降次数）。这种方法特别适合于有大量填充剂的顺丁胶料和乙丙胶料混炼。

引料法　又称种子胶法。这种方法是先在密炼机内加入 1.5～2.0 kg 预先混炼好的（未加硫黄）胶料，然后再按加料顺序加入生胶和配合剂进行混炼。此法适合生胶与配合剂间浸润性差的胶料混炼，可以大大加快吃粉速度。丁基橡胶胶料混炼即可采用此法。

一段混炼方法混炼时间较长，胶料容易产生过炼现象，尤其在混炼过程的后期，胶料温度升高而使热塑性增大，这会降低对配合剂的分散作用，影响混炼胶料的质量。对某些填料含量较高、生热性较大的胶料进行连续一次混炼时，时间不能太长，以免胶料升温过高，但又必须保证充分混炼均匀。本身生热性大，又难于混炼的某些合成橡胶，不适于采用一段混炼方法。

2）二段混炼法　此法是指将混炼过程分为两个阶段来完成制造混炼胶的方法。第一段制造未加硫黄的一段混炼胶（这与一段法相同），然后下片冷却停放一定时间（一般在 8 h 以上），第二段是对一段混炼胶进行补充加工和加硫黄，胶料经翻炼均匀后下片。可见它与一段法的区别主要是加硫化剂之前，胶料是否停放。通常，第一段是在快速密炼机（40 r/min 以上）中进行，以提高生产效率和分散效果；第二阶段是在慢速密炼机（20 r/min）中进行，以便在较低温度下加入硫化剂。此外，第二段也可在压片机上对一段混炼胶进行补充加工和加入硫化剂。

采用两段混炼法，可以显著提高胶料的分散均匀性和硫化胶的物理力学性能以及减少胶料因持续高温引起的焦烧倾



向。一段与二段密炼机混炼的胶料，其硫化胶性能的比较见表 4.11-2。

表 4.11-2　密炼机一般与两段混炼法之胶料性能对比

混炼方法	300%定伸应力 /MPa	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	永久变形 /%
一段混炼	7.2	11.2	451	13
两段混炼	7.1	14.4	547	14

2　橡胶混炼特性

1）天然橡胶　天然橡胶具有良好的混炼性能。其包辊性好，在机械捏炼时，塑性增加快而生热量低，因此对配合剂的湿润性好，吃粉快，分散也较容易，混炼时间短，混炼操作易于掌握。但混炼时间过长时，会导致过炼，使硫化胶性能明显下降，严重时会产生粘辊现象。因此，混炼时应严格控制混炼时间等工艺条件。

天然橡胶可采用开炼机或密炼机混炼。开炼机混炼时辊温一般控制在 50～60℃（前辊应较后辊高 5℃），液体软化剂的加入顺序要在填料之后，混炼时间一般为 20～30 min。密炼机混炼时，多采用一段混炼法，排胶温度一般控制在 140℃以下。

2）丁苯橡胶　丁苯橡胶混炼时，生热较大，胶料升温快，因此混炼温度应比天然橡胶低。此外，丁苯橡胶对配合剂的湿润能力较差，配合剂在丁苯橡胶中较难混入，因此混炼时间要比天然橡胶长。

丁苯橡胶在机械加工时，配合剂分散效果较好，不宜产生过炼，故生产中采用开炼机及密炼机混炼均可。采用开炼机混炼时，要加强辊筒冷却，装胶容量应少于天然橡胶 10%～15%，辊距也宜较小（一般为 4～6 mm），混炼温度控制在 45%～55%，目前辊温应低于后辊温 5～10℃，混炼时间应比天然橡胶长 20%～40%，辊炼时某些配合剂（如氧化锌）应早期加入，炭黑要分批加入，配合剂全部混入后，需增加薄通次数，并进行补充加工，才能得到均匀分散。通常，以采用二段混炼法为好。

采用密炼机混炼时，一般采用二段混炼法。装胶容量应比天然橡胶少（容量系数一般选 0.60 左右），炭黑也应分批加入，为防止高温下的结聚作用，排胶温度应控制在 130℃以下。

3）顺丁橡胶　顺丁橡胶因弹性复原大，冷流性较大，故混炼效果较差，混炼时易脱辊，一般需与天然橡胶、丁苯橡胶并用。

开炼机混炼时，宜采用二段混炼法。为防止脱辊，宜采用小辊距（一般为 3～5 mm）、低辊温（40～50℃），前辊温低于后辊温 5～10℃的工艺条件。为了提高配合剂的分散效果，需进行补充加工。

采用密炼机混炼其效果较开炼机混炼好。装胶容量可适当增大，混炼温度也可稍高，以利配合剂的分散，排胶温度可控制在 130～140℃。可采用一段混炼或二段混炼方法。但当配用高结构细粒子炉黑或炭黑含量大时，采用二段混炼更有利于炭黑的均匀分散。亦可采用逆混法混炼，能节约 40%左右的炼胶时间，其排胶温度也可低 10～20℃。

4）丁基橡胶　丁基橡胶冷流性大，配合剂分散困难。用开炼机混炼时，包辊性差，高填充时胶料又易粘辊。生产上一般采用引料法（即待引胶包辊后再加生胶和配合剂）和薄通法（即将配方中的一半生胶用冷辊及小辊距反复薄通，待包辊后再加另一半生胶）。混炼温度一般控制在 40～60℃（前辊温应比后辊温低 10～15℃），速比不宜超过 1:1.25，否则空气易卷入胶料中引起产品起泡。配合剂应分批少量加入，在配合剂吃净前不可切割。

混炼时若出现脱辊现象，可适当降低辊温。发现过分粘辊现象，可用升温的方法使胶料脱辊。也可在胶料中加入脱辊剂，如硬脂酸锌、低分子聚乙烯等，用量 2～2.5 份。

丁基橡胶用密炼机混炼时可采用一段混炼和二段混炼以及逆混法。装胶容量可比天然橡胶稍大（5%～10%），尽可能早地加入补强填充剂可以产生最大的剪切力和较好的混炼效果，混炼时间比天然橡胶长 30%～50%左右。混炼温度一般控制在：一段混炼排胶温度 121℃以下，二段混炼排胶温度 155℃左右。

高填充胶料在密炼机混炼时易出现压散（如粒化）现象，处理方法是增大装胶容量或采用逆混法。

为了改善混炼效果，提高结合橡胶含量，可对混炼胶进行热处理。即将热处理剂（如对二亚硝基苯）1～1.5 份混入丁基橡胶中，然后在高温下进行处理。热处理分动态和静态两种，前者在密炼机上与第一段混炼一并进行，处理温度为 120～200℃；后者置于直接蒸汽或热空气中进行 2～4h。

丁基橡胶的饱和度高，混炼时不能混入其他生胶，以免影响胶料质量，为此在混炼前必须彻底清洗机台。

5）氯丁橡胶　氯丁橡胶开炼机混炼时的缺点是生热大，易粘辊，易焦烧，配合剂分散较慢，因此混炼温度宜低，容量宜小，辊筒速比也不宜大。

由于对温度的敏感性强，通用性氯丁橡胶在常温到 71℃时为弹性态，混炼时容易包辊，配合剂也较易分散。高于 71℃时，便呈现粒状态，此时生胶内聚力减弱，不仅严重粘辊，配合剂分散也很困难。非硫调节性氯丁橡胶的弹性态温度在 79℃以下，故混炼工艺性能比硫黄调节型好，粘辊倾向和焦烧倾向较小。

用开炼机混炼时，为避免粘辊，辊温一般控制在 40～50℃以下（前辊比后辊温低 5～10℃），并且在生胶捏炼时，辊距要逐渐由大到小进行调节。混炼时先加吸酸剂氧化镁，以防焦烧，最后加入氧化锌。为了减少混炼生热，炭黑和液体软化剂可分批交替加入。硬脂酸和石蜡等操作助剂可分散地逐渐加入，这样既可帮助分散，又可防止粘辊。硫黄调节型氯丁橡胶的混炼时间一般比天然橡胶长 30%～50%，非硫黄调节型氯丁橡胶混炼时间可比硫黄调节型氯丁橡胶短 20%左右。

为避免氯丁橡胶混炼时升温过快，速比宜小（1:1.2 以下），冷却效果要好。减小炼胶容量也是保证操作安全、分散良好的办法。目前国内硫黄调节型氯丁橡胶容量比天然橡胶应少 20%～30%，方可正常操作。

由于氯丁橡胶易于焦烧，故密炼机混炼时通常采用二段混炼方法。混炼温度应较低（排料温度一般控制在 100℃以下，装胶容量比天然橡胶低（容量系数一般取 0.50～0.55），氧化锌在第二段混炼时的压片机上加入。

6）丁腈橡胶　丁腈橡胶通常用开炼机混炼。但其混炼性能差，表现在混炼时生热大，易脱辊，对粉状配合剂的湿润性差，吃粉慢，分散困难，当大量配有炭黑时会因胶料升温快而易于焦烧。

为了使混炼操作顺利进行，并保证混炼质量，混炼时通常采用小辊距（3～4mm）、低辊温（35～50℃、前辊温低于后辊温 5～10℃）、低速比、小容量（为普通合成橡胶的 70%～80%）和分批逐步加药的方法。由于硫黄在丁腈橡胶中溶解度小、分散困难，所以在混炼初期加入，促进剂最后加入。炭黑等粉状配合剂和液体软化增塑剂可分批交替加入。加配合剂时切勿操之过急，可自辊筒一端逐步加入，使一部分胶料始终包牢辊筒的另一端，以防胶料全部脱辊。为避免焦烧，应在吃完全部配合剂后稍加翻炼便取下冷却，然后再薄通翻炼。一般丁腈橡胶的混炼时间约比天然橡胶长一



倍，比丁苯橡胶长25%。

由于丁腈橡胶的生热量大，通常不采用密炼机混炼。若用密炼机混炼时，应加强混炼时和转子的冷却，先加丁腈橡胶和硫黄，补强填充剂要少量慢加，排胶温度要严格控制在140℃以下。排料后移到压片机上继续混炼时，应立即通入冷却水，使胶料降到无焦烧危险的安全温度下，再加入促进剂。

采用引料法混炼可提高配合剂的分散效果，并缩短混炼时间。

7）乙丙橡胶　乙丙橡胶因自黏性差，不易包辊，故混炼效果较差。用开炼机混炼时，一般先用小辊距使生胶连续包辊后，然后逐渐调大辊距，加入配合剂。混炼温度一般控制为前辊温60～75℃，后辊温85℃左右。混炼时，可先加入氧化锌和一部分补强填充剂，然后再加另一部分补强填充剂和操作油。操作油能改善乙丙橡胶的混炼工艺性能。硬脂酸因易造成脱辊，宜在后期加入。

乙丙橡胶用密炼机混炼效果较好，混炼温度一般为150～160℃，装胶容量可比一般胶料高10%～15%。对于配合大量填料和油料的胶料，宜采用逆混法。

热处理对乙丙橡胶混炼效果及胶料物理机械性能的提高十分有效。处理方法是在190～200℃下，将生胶、补强填充剂及1.5～2份热处理剂（对二亚硝基苯）一起混合5～10 min。然后再降温加入其他配合剂。

近年来开发了颗粒或碎屑、片状包装以代替压块包装。这些形态的橡胶混炼效果较好，其配合剂分散均匀、混炼时间短且节约能源。

8）硅橡胶　硅橡胶不必塑炼即可混炼。一般均采用开炼机进行混炼。辊温一般不超过50℃。生胶包前辊（慢辊）。加料吃粉时转包后辊，故应两面操作。加料分两段进行。

第一段：生胶→补强剂（白炭黑）→结构控制剂→耐热添加剂（氧化镁）→薄通→下片。

第二段：一段胶回炼→硫化剂→薄通→停放。

待配合剂混合均匀，胶料全部包辊及表面光滑即结束混炼，时间不宜过长，否则会粘辊。氟硅和苯基硅橡胶本身较黏，混炼时间尤应缩短，并要加强冷却以保持低辊温。加白炭黑时应在开炼机上加装防护罩。

海绵胶的发孔剂极易结团而难以分散，宜制成母胶使用。

硅橡胶质地柔软，混炼切割要使用腻子刀，不能用一般刀，薄通时不能像其他橡胶那样下片，要用刮刀。

混炼后的胶料要经过一定时间（>24 h）停放，以利于配合剂扩散，使用前必须经过回炼。混炼胶宜随炼随用，时间过久，硫化胶性能仍会降低。

9）氟橡胶　氟橡胶的混炼特性取决于生胶在不同温度下的流变行为而不决定于生胶与炭黑的作用。一般来说，氟橡胶较难于混炼。

开炼机混炼时胶料有破碎倾向，因而生胶呈连续块状时间较长，混炼效率较低。胶料对辊筒的横压力比较大，能耗较多，故混炼容量不能按一般情况计算。习惯上，ϕ230 mm开炼机为3 kg；ϕ360 mm开炼机为5 kg。

氟橡胶混炼时摩擦生热量大，因此，混炼时辊距要小一些，辊温应控制在50～60℃，混炼开始先加生胶薄通10次左右形成均匀的包辊，调整辊距留有少量堆积胶后加配合剂，顺序为生胶→增塑剂→吸酸剂→填料→硫化剂→薄通→下片。为避免吸酸剂氧化镁粘辊，应与部分填料一起投加。混炼时间通常不作严格规定，但要求尽可能加快混炼速度，以防粘辊。

混炼后的胶料应停放24 h后才能使用。使用前需经过回炼，使配合剂分散均匀，提高胶料的流动性和自黏性。

3　混炼胶质量检查

混炼胶质量对其后序加工性能和半成品质量，以及硫化胶和成品力学性能有决定性影响。决定混炼胶质量的主要性能指标是混炼胶的可塑度或黏度，配合剂的分散度及其混合均匀程度及硫化后的力学性能等。因此，通常检查以下几方面的项目。

（1）胶料的快检

检查混炼胶质量的传统快检项目有可塑度、密度、硬度，必须逐车胶料进行检查。

1）可塑度测定　从每一辊混炼胶的不同部位取三个试样，测定其威氏可塑度或华莱氏可塑度，看其大小和均匀程度是否符合规定。也可测其门尼黏度。若胶料的可塑度过小或门尼黏度偏大，则胶料的工艺加工性能不良；反之，可塑度过大或胶料门尼黏度偏低，则胶料过炼，会损害其硫化胶的力学性能；胶料的可塑度或门尼黏度不均匀，说明混炼质量不均匀。

2）相对密度测定　配合剂的少加、多加和漏加都会使混炼胶的相对密度不符合规定标准；配合剂的分散不均匀会使胶料的密度不均匀，因而测定胶料的相对密度大小和波动情况便可判断混炼操作是否正确和混炼质量是否均匀。具体方法就是对每一辊混炼胶取三个不同部位的试样，按标准方法测定。若胶料的密度大小和均匀程度不符合规定，则胶料质量不符合要求，应采取相应措施补救或处理。

3）硬度测定　取每批混炼胶的三个不同部位的胶料，按GB531—83测其硫化胶试样的硬度是否符合标准或各部位是否均匀。

（2）力学性能的测定

全面检查混炼胶质量还必须抽查或定期测定硫化胶力学性能。常规的力学性能检测项目如拉伸强度、伸长率和硬度等，可用以判断胶料是否符合质量要求。还要根据胶料的不同性能要求选择专门性能项目进行测试，如胎面胶测定磨耗性能，内胎胶测定撕裂性能等，以鉴定混炼胶质量。

（3）配合剂分散度的检查

配合剂在胶料中的分散度是表征混炼均匀程度的重要参量，是决定混炼胶质量的最重要因素。

对炭黑胶料来说，影响胶料质量的最重要的因素便是炭黑在胶料中的分散状态，所以测定炭黑的分散度是评价炭黑混炼胶质量的重要内容。

长期以来，观察硫化胶试片的撕裂或快速切割断面状态是分析橡胶中的炭黑分散状态的最常用的质量检查方法。这是因为胶料中的炭黑附聚体会使试样破裂的“路程”转向，从而造成这样的情况：随着炭黑分散度的降低，胶料中的炭黑分散相颗粒尺寸增大，材料断裂表面的粗糙度增大，只要通过一般放大镜或低倍率双目光学显微镜进行观察，再和具有标准性能的硫化胶断面照片进行比较，便可以确定炭黑在胶料中的分散状态等级。这就是定性分析法，如ASTM D2663－69A法即属于这种方法。另一种是对胶料中炭黑的分散度进行定量分析的检查方法，如ASTM D2663－69B法。用录针型表面粗糙度实验仪进行测定的方法亦属于定量测定法。

（4）胶料硫化特性的检查

用硫化仪可同时测出胶料的全部硫化性能（包括初始黏度、焦烧时间、正硫化时间、硫化平坦期、硫化胶的模量和活化能等）。用硫化仪测定既精确又方便，还可以发现混炼过程中的典型差错。只要将被测定胶料的硫化曲线与标准硫化曲线进行比较，便可找出质量问题及产生原因。如炭黑用量偏高，则会增大胶料起始黏度、最小黏度值和模量等。当



硫黄和促进剂用量不足时，会显著迟延硫化过程，使曲线斜率发生变化，模量下降。若硫化体系过量时，会使曲线向标准曲线左侧移动。软化剂用量有波动时，会极大地影响起始黏度和最小黏度值。

最新型的硫化仪的测定周期可以缩减到 120～140 s，完全可以满足现代生产的快速检验要求。

(5) 胶料质量问题的处理

发现胶料有质量问题后，可采取以下措施进行处理补救。

1) 混炼不均　可将胶料进行补充混炼，补充混炼后，如果胶料的可塑性、密度、硬度、料重均达到正常值时，可作为正常胶料使用。

2) 可塑性偏大或偏小　而其他三项指标均正常的胶料，可少量掺入正常胶料中使用，或将可塑性偏大的和可塑性偏小的胶料掺合使用。

3) 质量问题比较复杂的胶料　应根据具体情况进行处理。如果难以准确找出存在质量问题的具体原因时，可根据其物理机械性能的试验结果，调整后处理作其他制品的胶料使用。

4) 胶料焦烧　对于已焦烧的胶料，应立即做出处理。焦烧程度轻微者，可在开炼机上（辊距在 1～1.5 mm，辊温在 45℃以下）薄通数次后，在正常胶料中掺用 15%～20%。焦烧程度稍重者，薄通时还需加入 1%～1.5%的硬脂酸，可在正常胶料中掺用 10%。焦烧程度较重者，薄通时除加硬脂酸外，还应加 2%～3%的油类软化剂，以助膨胀，处理好的胶料降级使用。焦烧程度严重到以至无法使用的胶料，应作废胶处理。

5) 胶料喷霜　对于呈现有喷霜（硫黄、促进剂、防老剂、软化剂等析至胶料表面的现象）的胶料，需用开炼机对它进行重新混合均匀，经检查合格后再使用。

编写：张卫勤（四川大学）



第12章 压 延 成 形

1 胶料的配合

供压延操作使用的胶料应该符合以下几个要求：①胶层无气泡；②焦烧危险性小；③要有适当的包辊性能，既不允许脱辊，又不能粘辊；④胶面应该光滑，收缩率合适，符合使用要求。

要满足以上四方面的要求，就得在胶料的自黏性、收缩性、可塑性（门尼黏度）、强度（指混炼胶自身强度）和焦烧性等方面取得良好的性能平衡。

1）自黏性　凡自黏性和自身强度都较大的橡胶，容易制得压延性能良好和容易包辊的胶料。在压延温度范围内，要求包辊黏力大于胶料强度，则容易出片。反之自黏性差的橡胶（如高丙烯腈含量高的丁腈胶）则包辊性较差，需要在配合上多加增黏剂来解决。

2）收缩性　收缩性过大胶料又容易产生气泡和变形。

3）可塑性（门尼黏度）　门尼黏度标志着胶料的可塑性和流动性。它也大致上反映出胶料的黏弹特性。门尼黏度的高低也要根据具体压延操作的形式，如擦胶要求高门尼黏度，而压片、压型则要求低些。一般供压片用的胶料的门尼黏度应在40~60的范围。

4）胶料强度　自身强度很低的胶料在压延作业中很容易被拉断，在加工时发生困难，而且容易裹人空气。有的胶种温度敏感性较大，即常温下强度较高，但在压延温度下熔体强度骤然下降到难以加工的地步，这就需要掺用其他胶种。大部分合成胶的生胶强度低于天然胶，为了顺利地进行压延操作，常需与天然胶并用。

5）焦烧性　压延作业通常在80~100℃的高温下进行，因此容易在其操作中突然发生焦烧，出现这种现象的原因，可能是胶料本身易焦烧，亦有可能是停放条件差或掺用的返回胶比例过高造成的。通常硫化体系配合剂分数不均很易引起焦烧。判断焦烧性能的最好方法是测其门尼焦烧时间。

综上所述，为了满足工艺需要，压延胶料应具有较高的自黏性和胶料强度、适当的门尼黏度和收缩性及较大的抗焦烧性。这就要求在设计配方时应注意各种配合剂与上述五方面的关系。配方中配合剂对胶料强度和包辊性的影响见表4.12-1、表4.12-2所示。

表4.12-1　各种补强填充剂对胶料强度的影响

类别	配合剂种类
提高胶料强度	补强炭黑、硅酸盐、硬质陶土、碳酸镁、活性碳酸钙
降低胶料强度	氧化锌、钛白粉、硫酸钡
既不提高又不降低强度	碳酸钙、软质陶土、滑石粉

表4.12-2　物理增塑剂对包辊性的影响

包辊性	品种
脱辊性	硬脂酸、油酸、油膏、蜡类
轻微黏辊性	烃类油
黏辊性	脂肪族油、松香系

2 橡胶的压延特性

2.1 天然橡胶

天然橡胶的热塑性大、收缩率较小、压延容易。天然橡胶易黏附热辊，压延时应适当控制各辊的温差，以使胶片能在辊筒间顺利转移。

2.2 合成橡胶

与天然胶相比，合成橡胶在压延工艺上有如下一些突出的特点：①收缩性一般比较大；②气泡多，因为合成橡胶收缩较快，在收缩比较快的情况下容易将空气裹人胶料内，而且合成橡胶的透气性比天然胶为小，所以除去气泡比较困难；③表面光滑性差，所得胶片表面粗糙不平；④大部分合成橡胶（氯丁胶除外）不易粘辊；⑤规格（厚薄、宽窄）不易控制。

1）丁苯橡胶　与天然胶相比，丁苯橡胶压延作业中存在的最大问题是收缩性大，表而粗糙气泡多而难排除。而且，丁苯橡胶的黏度大（即热塑性小），不充油丁苯橡胶压延时产生的压力大，易把织物压扁。这是因为丁苯橡胶分子量分布窄，分子链柔顺性差引起的。

要解决丁苯橡胶压延中出现的缺点，应从以下方面着手：①胶料的选择。考虑的因素包括品种、可塑度等。在丁苯胶品种中低温聚合优于高温聚合。充油的优于不充油。凝胶的生成对压延没有不利影响，反能使出片光滑。②混炼方面。用于压延的胶料必须充分塑炼。胶料配方中掺用部分再生胶较为有效，也可添加操作油、古马隆、油膏、精制沥青及粗粒子物理填充剂等。采用与天然橡胶并用也可改善其工艺性能。③压延工艺方面。压延温度应低于天然橡胶（一般低5~15℃），各辊温差应由高到低。压延前胶料热炼需经多次薄通，热炼时辊温与天然橡胶相似。且辊速以稍慢些为好。

2）顺丁橡胶　压延时顺丁橡胶半成品较丁苯橡胶胶料光滑、紧密和柔软。

顺丁胶与其他合成橡胶一样，顺丁橡胶的压延收缩性较大，本身自黏性也较差，如与天然胶并用，则可改善。此外收缩率与其顺式结构多寡亦有一定关系，高顺式在低温下收缩较小，而低顺式在高温下收缩较小。压延时以低温和快速为宜。

表4.12-3是顺丁橡胶在压延时可能遇到的问题及克服方法。

3）三元乙丙橡胶　三元乙丙橡胶压延时易粘辊，加工困难，容易发生掉皮和不光等问题。解决方法是热炼时采用低温多次回炼，将胶料中的水分除尽。



表 4.12-3　顺丁橡胶在压延时可能遇到的问题及克服方法

存在问题	原因	解决方法
胶面有颗粒状气泡	1. 填胶量过大 2. 黏度过大	1. 调整辊距或辊温 2. 添加物理增塑剂
条纹状印痕	转速不合适	降低转速
脱辊	辊温不合适	降低包辊温度
黏辊	1. 辊筒速比不合适 2. 配方不合适	1. 调整速比 2. 调整配方

三元乙丙胶适合于高温压延，辊温高于 93℃时压延操作顺利，如能提高到 120℃胶片收缩性可达最小。温度低于 93℃时，收缩和气泡问题就出现了。

配合方面，应配入适量的操作油及炭黑，含胶量愈高，压片作业愈感困难，气泡也愈易产生，出片厚度低于 1 mm 时不易产生气泡。

4）丁基橡胶　无填料的丁基橡胶分子内聚力小，生胶本身的强度低、弹性大、收缩率大，压延胶片表面易产生裂纹，而且有包冷辊的特性。由于气密性比天然胶好，所以压延时排气比较困难，压延胶片易出现针孔及表面不光等毛病。要克服丁基橡胶以上的压延缺陷，应从以下方面着手。

① 配方　硫化剂不能采用采用酚醛树脂与氯化亚锡硫化体系，因为这对压延更为不利，粘辊现象和腐蚀辊筒表面（氯化亚锡分解气体所致）都较严重。这时，配用高速机油或古马隆及高耐磨炭黑可以得到改善。

填充剂用量应多一些，这样既可以改善其压延性能，又能消除气泡。

② 压延工艺控制　遇到粘辊情况时可采取降低辊温或者在辊筒表面洒敷滑石粉、硬脂酸锌。提高热炼温度，对消除气泡也有一定作用。

为了防止丁基橡胶压延半成品互相黏结，压片后需充分冷却及两面涂隔离剂。

另外，没有加入填料的丁基橡胶可以采用表 4.12-4 所列的第一种压延条件，中辊温度宜低。而加有填料的丁基橡胶压延宜采用高温（中辊）进行，用表 4.12-4 所列的第二种压延条件。

表 4.12-4　丁基橡胶两种压延温度条件

项目	第一种条件	第二种条件
上辊	95 ~ 110℃	80℃
中辊	70 ~ 80℃	85 ~ 90℃
下辊	80 ~ 105℃	50℃

5）丁腈橡胶　丁腈橡胶分子量偏高且分布范围窄，压延工艺最困难，最大问题是主要是收缩剧烈（收缩率比丁苯橡胶更大，一般为 10% ~ 20%），表面粗糙，而且黏性小（即热塑性小），易粘冷辊，这给操作带来不便。造成丁腈橡胶压延工艺性能缺点的原因一般可概括为：①热炼不充分、热可塑性不够，压延温度不当，配方不当；②热炼温度过高，回炼时间过长，压延温度波动及续胶方式不恰当等。

从以下方面可以解决丁腈橡胶的压延缺陷。

① 配方　胶料中可配用适量的软质炭黑（半补强炭黑或热裂炭黑）和活性碳酸钙等补强填充剂（不得低于 50 份，甚至 100 份），还可加入大量的软化剂（可达 50 份之多），改善胶料收缩性，增加压延片材表面的光滑性。

② 压延工艺　热炼工艺宜在辊温高、容量小、时间稍长的条件下进行。丁腈橡胶胶料的黏性小，且易粘于冷辊上。因此压延时中辊温度应低于上辊，下辊温度又应比中辊稍高。如果遇到粘辊时可略提高辊温，使橡胶受热而收缩，从而产生脱辊倾向。压延时，辊温应比天然胶低 5 ~ 10℃。推荐丁腈橡胶压延温度如下：

上辊　60 ~ 75℃
中辊　35 ~ 50℃
下辊　50 ~ 60℃

6）氯丁橡胶　由于氯丁橡胶分子本身具有很高的结晶性及对温度的敏感性，所以，氯丁橡胶在压延加工中具有弹性大（具体反映收缩率大于 30% ~ 35%，而天然胶仅为 5% ~ 10%）、易焦烧、易粘辊等问题，从而使氯丁橡胶的压延非常困难。

氯丁橡胶的压延操作要得以顺利进行，一般须从压延工艺条件上进行调整。

氯丁橡胶随着温度升高，结晶熔融，出现相态的转变，从而构成氯丁橡胶的三个态。通用型氯丁橡胶在 75 ~ 95℃时易粘辊，需要高于或低于这个温度范围才能得到较好的压延效果。在 70℃以下时为弹性态（或结晶态），此时胶料相当于天然胶的塑化状态，能很好地出片，且没有裹入空气的可能，在这样温度条件下进行出片，加工较易，但不易获得厚度准确、表而平滑的胶片。温度为 70 ~ 90℃时，胶料自黏性最小，但粘辊程度加重，致易发生粘辊，此时为颗粒态。当温度为 90℃以上时，氯丁胶由颗粒态转变为可塑态，胶料的弹性完全消失，故几乎没有收缩性。此时获得压片最光滑，收缩亦最小，但甚易焦烧。若在胶料加入少许石蜡、硬脂酸或掺用少量顺丁橡胶就能减少粘辊现象。

根据实践经验，通用型氯丁胶进行压延作业时，应着重注意以下几个方面：①混炼胶的可塑度应保持在 0.4 以上；②热炼温度也要适当低些，热炼机辊温以 45℃ ± 5℃为宜，热炼时间以压光为度，不宜太长，添胶量要尽可能少，并保持一定的温度；③压片辊温应严格掌握，特别是压 1.5 mm 以下的薄胶片时，辊温必须低于 55℃，否则会粘辊；④为了防止粘辊，可在氯丁压延胶料中，掺用 5 ~ 10% 的天然胶或加入 20%左右的油膏。

氯丁橡胶压延时，在辊温方面还存在着这样一个矛盾，即辊温低粘辊程度轻，但收缩率也大。所以对厚度要求很严的压片任务，应采用可塑态温度。表 4.12-5 是氯丁胶压延操作的三种典型辊温条件。

表 4.12-5　氯丁胶压延操作的三种典型辊温条件　℃

辊筒	弹性态压片	中温压片	可塑态压片
上	35 ~ 55	88	90 ~ 120
中	40 ~ 50	66	65 ~ 100
下	冷	49	25 ~ 50

3　操作工艺条件

3.1　工艺要求

在压延机操作过程中，要随时检查安全停车的灵敏度，水、电、汽门是否严密。

压延机操作前首先检查设备各部位是否处于正常状态，安全装置、防护装置、信号装置是否齐全有效，油泵、油路、润滑系统是否正常。安全抱闸必须灵敏可靠，空车运转不许超过辊筒的三分之一圈。开车前，应先启动油泵，检查供油情况是否良好，见到回油管回油后，先发出开车信号，

确定无任何危险时方可开车（开反车，也必须先给信号后，然后再开车）。

开车后，要进行空运转，使设备用到充分润滑，观察各部位运转情况，正常后方可开始投料。试辊温时，手指方向必须与辊筒旋转方向相反，以防手进入辊筒压伤。推胶必须半握拳，禁止五指伸直推胶。手掌不准超过辊筒的水平心线。

添加胶料的，操作者必须集中思想，两脚站稳，如发现进胶不均匀时，可用木柄顶送。

递布引头和接布时，必须先降速，必须先给信号，主、副手应配合好。

压延机在干燥、压延、冷却、卷取等过程中，由于卷取引头不停机，布打褶或有杂物未停机即处理，造成卷进手或手臂的事故是比较多的，因此，在操作过程中精神必须集中，只有注意安全才能杜绝事故的发生。在干燥、压延、冷却的导向装置卷取时，应停车引头，方杠卡箍要卡牢，放好安全挡板，以防掉下砸脚。在往干燥辊筒上布时，必须采用挂钩引布。

运转过程中，不准从转动部分提取任何物件。运行中如发现布打褶，有胶疙瘩和其他杂物时，必须停车处理。并注意缠卷部位以防卷伤手臂。拉帘布或衬布时，不准戴手套，手不准靠近辊筒。

设备运输过程中，不准从转动部分提取任何物件。需要用手拍打织物时，手应离开辊距 20 cm 以上，否则会伤害操作人。带负荷运转，要采用低速和大辊距进行，将速度和辊距逐渐提高到工艺要求。在吊装帘布和衬布时，电葫芦挂钩两头要钩牢，以防脱钩伤人。

压延完毕后，必须先放大辊距，取下余胶，降低辊温到 60℃以下时才能停车。清扫机台，搞好环境卫生，保持整洁完好。

3.2 工艺准备

1）常规检查　开车前应该对设备进行仔细地检查，其内容主要包括：①查看轴承的旋转是否正常，并观察加油状况；②电动机的调速是否正常，旋转声有无反常；③表面温度计、测厚仪器、夹板、卷取轴棒是否准备就绪；④辊筒表面状态包括位置是否正常、温度是否均匀一致、有无异物或痕纹等。

上述检查通过后，方可开动压延机，机器的启动应逐步进行，并逐步调节温度。

调节辊距和辊温时应具体考虑胶料的性能（主要是可塑性和焦烧性）及热炼条件等。

在压延开始时，车速应稍慢，要待一切工作如调温、调距、供胶、递布、测厚等工作全部稳定后，始可正式进行生产。

2）胶料的热炼　混炼胶经过长时间停放后又冷又硬，已经失去了流动性，为了保证压延作业的正常进行和半成品的质量，要求压延机所用胶料具有一定的可塑性（热流动性）和温度以及均匀一致的质量。目前，胶料在压延作业前，一般都要将已混炼好、经过停放和检验合格的胶料，在开放式炼随机或者在密闭式炼胶机中进行热炼预热。也有不需要热炼作业的，而是将从密炼机压片机下来的混炼胶趁热直接向压延机供料。

热炼一般在开炼机上进行，也有的采用螺杆挤出机或连续混炼机完成。因此，热炼还可起到对胶料补充混炼均匀的作用。用开放式炼胶机热炼，按其可塑性要求，大致可分为软化法和薄通法两种。软化法是用较高的温度和较大的辊距使胶料温度升高，从而获得适当的可塑性。薄通法一般用于要求较大可塑性的胶料。在热炼中，用较小的辊距和较低的辊筒温度，为了使胶料快速升温和软化，热炼机辊筒之间的速比应当较大，可取 1.17～1.28 的范围。加强对胶料的剪切作用，适当提高其可塑性。为了使胶料的可塑度和温度保持恒定，热炼时的装胶容量和辊距上方的存胶量应保持一定。但为防止胶料在机台上停留时间过长，应经常切割翻炼。在实际生产中，多采用两种方法相结合，先薄通后软化，即所谓“粗炼低温薄通，细炼高温软化”。

目前使用比较普通的开炼机热炼方法一般分三步完成：第一步粗炼；第二步细炼；第三步供胶。粗炼一般采用低温薄通方法，即以低辊温和小辊距对胶料进行加工，主要使胶料补充混炼均匀，并可适当提高其真可塑性。细炼是将粗炼后的胶料以较大的辊距和速比、较高的辊温使胶料达到加热软化的目的。以获得压延加工所必需的热塑性流动性。粗炼和细炼的具体操作方法相工艺条件如表 4.12-6。

表 4.12-6　热炼工艺条件

项目	辊距/mm	辊温/℃	操作
粗炼	2～5	40～45	薄通 7～8 次
细炼	7～10	60～80	薄通 6～7 次

各种压延作业对胶料的可塑度要求如表 4.12-7。可以看出，纺织物擦胶所用的胶料的可塑度要求较高，这是因为必须增加胶料对纺织物缝隙的渗透与结合作用。压片相压型作业之胶料可塑度要求较低，是为了增大胶料的挺性、防止半成品发生变形。纺织物贴胶所用之胶料的可塑度要求则介于以上两者之间。

表 4.12-7　各种压延作业对胶料的可塑度要求

压延方法	胶料可塑度范围（威氏）
纺织物擦胶	0.45～0.65
纺织物贴胶	0.35～0.55
胶料压片	0.25～0.35
胶料压型	0.25～0.35

氯丁橡胶性能对温度变化敏感性较高，因此热炼方法的工艺条件应当有所区别。热炼时胶料通道辊距的次数应尽可能少，热炼温度也应控制在 35～45℃。热炼程度以包辊胶片表面光滑为度。一般经过粗炼后即可直接向压延供胶而不必再经过细炼，以防发生焦烧。全氯丁橡胶压延胶料的热炼条件如表 4.12-8。

表 4.12-8　全氯丁橡胶压延胶料的热炼条件

项　目	条　件
辊距/mm	8±1
过辊次数	4
辊温/℃	
前辊	45±5
后辊	40±5

帘布胶料用 22 in 开炼机热炼的工艺条件见表 4.12-9。

表 4.12-9　帘布胶热炼工艺条件

用途	胶种	辊距/mm	前辊温/℃	后辊温/℃	薄通次数	容量/kg
薄通		3.5 以下	555	505	4～6	160
软化、供胶	天然胶	12	855	805	1～2	150
软化、供胶	丁苯胶	12	655	605	1～2	150



3）胶料的供胶　在生产中有连续和间断两种供料方法。

间断供料是根据压延机的大小和操作方式把热炼的胶料打成一定大小的胶卷或切成胶条，再往压延机上供料。使用时，要按胶卷的先后顺序供料。胶卷停放时间不能过长一般不要超过 30 min，以防胶料早期硫化。

连续供料是在供料用的开炼机上，用回盘式或平板式切刀，从辊筒上切下一定规格的胶条，由皮带运输机均匀地、连续不断地往压延机上供料。运输带的线路不能过长，以防止胶条温度下降，影响压延质量。

近来也有在热炼供胶的开炼机和压延机之间，安装挤出机的，由挤出机向压延机连续均匀地供料。

热炼好的胶料经一台专用的开炼机割取成连续的胶条，经输送带连续向压延机供料。输送带的速度应略大于热炼机辊筒的线速度。

为防止空气混入胶料，连续供胶时的供胶量与压延耗胶量应相等，压延机辊筒上的存胶量宜少不宜多，以免胶料冷却导致压延厚度变化或出现表面粗糙、气泡等问题。若是非连续供胶，则应增加添加次数，减少每次添加量；若必须采用次数少、添加量多的供胶方法时，应采用厚度较大的胶片，且应下托承胶板，以尽可能减慢胶料的冷却速度。

供料时应尽可能沿压延宽度方向使供胶量分布均匀。

随着压延工艺自动化水平和压延速度的提高，对现代化大规模生产，已经采用冷喂料销钉式螺杆挤出机进行热炼和供胶。这样不仅简化了工艺，节省机台、厂房面积和操作人员，而且也提高了自动化程度和生产效率，并有利于胶料质量。

另外，为保证供胶质量，热炼机的安装位置应尽可能靠近压延机，为使热炼操作人员能随时看清压延供胶状况，热炼机应安装在与压延机成一定角度的位置上。

4）纺织物的干燥　纺织物的含水率一般都比较高，如棉纤维织物的含水率可达 7%左右；人造丝织物含水率更高，在 12%左右；尼龙和聚酯纤维织物的含水率虽较低，也在 3%以上。压延纺织物的含水率一般要求控制在 1% ~ 2%范围内，最大不能超过 3%，否则会降低胶料与纺织物之间的结合强度，造成胶布半成品掉胶，硫化胶制品内部脱层，压延时胶布内部产生气泡等质量问题。因此，压延前必须对纺织物进行干燥处理。

纤维纺织物的干燥一般采用多个中空辊筒组成的立式或卧式干燥机完成，辊筒内通饱和水蒸气使表面温度保持在 110 ~ 130℃左右，纺织物依次绕过辊筒表面前进时，因受热而使水分蒸发。具体的干燥温度和牵引速度依纺织物类型及含水率高低，干燥程度而定。干燥程度过大也会损伤纺织物，并会使合成纤维织物变硬，降低强度。

干燥后的纺织物不宜停放，以免吸湿回潮，故生产上将纺织物烘干工序放在压延工序之前与压延刚组成联动流水作业线，使纺织物离开干燥机后立即进入压延机挂胶。这样因进入压延机时纺织物的温度较高，也有利于胶料的渗透结合。

5）纺织物的浸胶　纤维纺织物（主要是帘布）在贴胶压延之前须经浸胶处理，即将织物浸入并穿过浸胶槽内的胶乳浸渍液。帘布浸胶的目的，在于使纤维织物表面和缝隙内部附着和充满一层乳胶，即使胶料与帘布之间建立起一过渡性的中间层，用以增加胶料与帘布间的结合强度，提高帘布的耐动态疲劳性能以及轮胎的使用寿命。例如，棉帘线浸酚醛胶乳后，半成品单根帘线耐疲劳性能提高约 30% ~ 40%。人造丝和锦纶等帘布表面光滑，化学活性低，为了使其与胶料结合良好，在压延贴胶前，浸胶尤其重要。国内一般认为丁苯/丁吡/天然（35/35/30）三种胶乳并用，用于人造丝、锦纶帘布浸胶较好。

浸胶工艺条件对浸胶帘布质量有很大的影响。主要影响因素有浸胶胶乳的组成和浓度、帘布浸渍时间和帘布张力、挤压辊压力和干燥条件等。

浸胶液分溶剂胶浆和水分散系统的胶乳两种。前者用于胶布浸渍，后者主要用于帘布浸渍，也可用于帆布浸渍。使用最普遍的是胶乳浸渍液。

胶乳浸液的主要成分是胶乳，其次是加入的某些改性组分，如蛋白质类物质和树脂类物质等。根据胶乳类型和改性组分的种类不同，帘布浸胶液目前常用的类型主要有两种：酪素-胶乳浸渍液和酚醛树脂-胶乳浸渍液，而以酚醛-胶乳浸液应用最普遍。

各种浸胶液常用的胶乳类型有天然胶乳、丁苯胶乳、丁吡胶乳和丁二烯 - 苯乙烯 - 乙烯基吡啶三元共聚胶乳。天然胶乳和丁苯胶乳成本较低，但浸胶织物与被粘橡胶之结合强度较差；丁吡胶乳和三元共聚胶乳的增黏效果好，但价格较贵，故应根据帘布种类和压延胶料性质具体选用。或采用天然胶乳与合成胶乳，主要是与丁吡胶乳的并用胶乳，以达到成本与性能之间的平衡。

浸胶液中常用的改性树脂有酚醛树脂、环氧树脂、异氰酸酯和脲醛树脂等。

6）尼龙和聚酯帘线的热伸张处理　尼龙、锦纶具有受热收缩大的特性。如果受热时不伸张，制成的轮胎收缩就较大，加之使用时又容易膨胀变形，轮胎的使用寿命就会受到影响。为保证帘线的尺寸稳定性，在压延前必须进行热伸张处理（即在热的条件下拉伸，在张力下定形冷却），压延过程中也要对帘线施加一定的张力作用，以防发生热收缩变形。这样就可以大大提高帘布的耐疲劳性能，降低延伸率，减少制品变形。

热伸张处理在工艺上通常分三步完成：①热伸张。使帘线处在其软化点以上的高温下，并受到较大的张力作用，使大分子链被拉伸变形和取向，提高共取向度和结晶度。温度高低、张力大小和作用时间长短依帘布种类和规格而异。②热定型。温度与热伸张区相同或低 5 ~ 10℃，张力作用略低，作用时间与热伸张区相同。其主要作用是帘线于高温下消除内应力同时又保持热伸张时大分子链的取向度，从而使外力作用消失后不会发生收缩。③冷却定型。在保持帘线张力不变的条件下使帘布冷却到其玻璃化温度以下的常温范围。因大分子链的取向状态被固定，内应力也已消除，故帘线尺寸稳定性得到了改善。

锦纶-6 帘布具体的热伸张工艺条件如表 4.12-10 所示。

表 4.12-10　锦纶-6 帘布的热伸张工艺条件

工艺条件	干燥区	热伸张区	热定形区
温度/℃	125 ~ 130	195 ~ 198	195 ~ 198
时间/s	126 ~ 138	23 ~ 25	23 ~ 25
伸张率/%	2	6 ~ 8	2 ~ 1
张力/CN·根$^{-1}$	300 ~ 500	1 500 ~ 3 000	700 ~ 2 000

尼龙帘线热伸张处理条件如表 4.12-11 所示。

表 4.12-11　尼龙帘线热伸张处理条件

<table>
<tr><th>工艺条件</th><th>干燥区</th><th>热伸张区</th><th>热定形区</th><th>冷定形区</th></tr>
<tr><td>温度/℃</td><td>110 ~ 130</td><td>尼龙 6：185 ~ 195
尼龙 66：210 ~ 230</td><td>185 ~ 195
200 ~ 220</td><td rowspan="4">张力作用下冷却到 50℃ 以下</td></tr>
<tr><td>时间/s</td><td>40 ~ 60</td><td>20 ~ 40</td><td>20 ~ 40</td></tr>
<tr><td>张力/N·根$^{-1}$</td><td>2.94 ~ 4.90</td><td>24.5 ~ 29.4</td><td>19.6 ~ 24.5</td></tr>
<tr><td>伸长率</td><td>2</td><td>8 ~ 10</td><td>- 2</td></tr>
</table>

在生产中常将浸胶和热伸张设备连在一起。

聚酯帘线的热伸张处理一般是在两次浸胶处理过程中分两步完成。工艺上也分为两个阶段：第一阶段为浸胶、干燥及热伸张处理阶段，热伸张处理温度为254～257℃；第二阶段为浸胶、干燥及热定型处理阶段，热定型处理温度为249～257℃。处理时间皆为60～80 s。

帘布浸胶和热伸张处理的工艺路线有两种：一种为先浸胶后热伸张处理，另一种为先热伸张处理后浸胶。帘线附胶量较大，一般为5%～6%，胶布耐疲劳性能较好，且附着力比较稳定，但浸胶层力学性能会因高温老化而受到损害。后者可使帘线在干燥状态下热伸张定型，然后进行浸胶、干燥，从而可减少浸胶层高温下的热老化损害作用，使压延后的胶布比较柔软，有利于成形操作和提高轮胎成形的生产效率，但浸胶帘布的附胶量较少，帘布与胶料之间的结合强度较差。

近年来，人们发现在帘布胶中加入间苯二酚、甲醛或甲醛给予体（如六次甲基四胺）和白炭黑等配合剂，能使胶料与帘布间有很好的黏着力。也有人在这一基础上，采用间苯二酚-乙醛缩合物与间苯二酚-六次甲基四胺络合物并用的胶料（不加白炭黑），与未浸胶的帘布有很好的黏着力，对锦纶帘线H抽出黏着力可达12～14 kg。还可免去间苯二酚具有的强烈刺激性气味。这种直接黏合并用体系的胶料，不仅对锦纶的黏着力很好，而且对钢丝、人造丝、聚酯、维尼纶帘布也都有较好的黏合作用。

3.3 压延过程

3.3.1 压片

压片工艺是指将混炼好的胶料在压延机上制造成具有规定断面厚度、宽度和光滑表面的的胶片，如胶管、胶带的内外层胶和中间层胶片，轮胎缓冲层胶片、隔离胶片和油皮胶片等。与压型和贴合有所区别，断面厚度在3 mm以下的胶片可以利用压延机一次完成压延，这就是压片。

开放式炼胶机，也可以压片，但其厚薄精度低，不能和压延机相比，而且在胶片中常存有气泡。因此，对要求较高的胶片都采用压延机制造，不仅可保证质量，而且效率也较高。

按照要求的小同，压片可以分成粗、精两种，后者的厚度范围为0.04～1.00 mm，宽度在保证厚薄均匀一致的前提下，根据需要进行调节。压延机主要是满足精密压片要求而进行的。

压片对质量的要求，有如下几点：①胶片的表面必须表面光滑无绉缩，内部密实，无孔穴，不得存在气泡、纹底或海绵；②胶料的组织质地必须均匀细致，无压延效应或局部海绵气孔，无自硫胶粒；③胶片的厚度要精确并且均匀一致，各部分收缩变形率均匀一致。

典型的压片操作包括两种形式：一种是在普通的三辊压延机上进行；另一种是以四辊压延机进行压片，如图4.12-1，图4.12-2所示。在三辊压延机上压片时上、中辊间供胶，中、下辊间出胶片。三辊压延机压片又分为两种方法，其中（a）为中、下辊可无积胶压延法，（b）为中、下辊间有积胶法。其中，（a）法适用于丁苯橡胶压片，因为有适量的积存胶可使胶片表面光滑，减少内部气泡，提高胶片内部的致密性，但会增大压延效应。若积存胶量过多反而会带入气泡；（b）法适用于天然橡胶，中、下辊之间不能存有堆积胶，否则会增大压延效应。对厚度为2～3 mm的胶片，采用三辊压延机压片较好。

对规格要求很高的半成品，则采用四辊压延机压片，其胶片厚度范围可达0.04～1.00 mm。因为多通过一次辊距，压延时间增加，松弛时间较长，收缩相应减小，厚薄的精确度和均匀性都可提高。

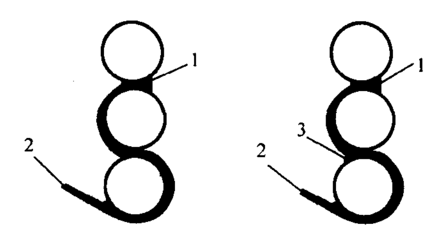


图4.12-1 三辊压延机压片作业示意图
1—胶料；2—胶片；3—存胶

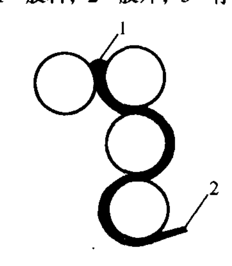


图4.12-2 四辊压延机压片作业示意图
1—胶料；2—胶片

影响橡胶压片质量因素很多，包括工艺操作规程、生胶种类（胶料的可塑度、分子结构及特性等）、配方（含胶率与配合剂的种类及用量等）、各种工艺控制条件（如辊温、辊速等）。要得到合格，甚至高质量的压片制品，必须使上述各种影响因素达到最佳的统一和协调。

（1）生胶种类及配方

合成橡胶的胶片压延与天然橡胶比较，主要是胶料的压延收缩率一般比较大，由于收缩率大，表面粗糙不平，厚薄较难控制。

同时，胶料的可塑度对橡胶压片的质量和工艺条件的确定起着很重要的作用。胶料的可塑度大，流动性好，半成品表面光滑，收缩率低，但若可塑度过大又易产生粘辊现象。可塑度小，则压片表面不光滑，收缩率大。

此外，压片胶料配方中的含胶率也是影响胶片质量的重要因素。配方中的含胶率不宜太高，因为配方中含胶率高，胶料弹性也大，半成品收缩率大，表面不光滑。

胶料压片过程中，若遇到压延胶片收缩大的情况，应设法调整配方，增加物理增塑剂和填充剂用量。

（2）各种工艺控制条件

胶片压延工艺条件的正确选取，对获得优良的胶片质量十分重要。如在正确选择胶料配方的基础上，确定胶料的可塑性和压延温度。如胶料的含胶量较低，或者可塑性较高，相应辊筒温度也应较低；如为了排出胶料中的气泡在保持堆积腔的同时，降低辊筒温度效果更加明显；再如合成橡胶虽然压片性能不佳，但在配方上作某些调整，压延温度和速度适当，还是可以压延出质量很好的胶片。如通用型氯丁橡胶在可塑状态，即在90℃以上的温度。压延的胶片质量还是很好的。

1）辊温　控制压延机辊温是保证压延质量的重要一环，这很大程度上取决于胶种（胶料的可塑度大小等）、配方（含胶率等）、工艺方法、转速及压延方法等。

一般而言，合成胶压延辊温要比天然胶低些，上辊温要高于中、下辊温。而含胶率高的或者弹性大的胶料，辊温应高些；含胶量低的或弹性小的胶料，辊温宜低些。

压片过程中，辊温较高时，胶料的黏度低，压延流动性好，半成品收缩率低，表面光滑；但若过高则容易产生气泡和焦烧现象；辊温过低会降低胶料流动性，使半成品表面粗



糙、收缩率增加。另外，为了使胶片在各辊筒之间按预定的方向顺利转移，还必须使各辊筒之间保持适当的温差。例如，天然橡胶容易粘热辊，胶片由一个辊筒转移到后面的辊时时，后者的辊温就应适当提高，而丁苯橡胶则相反，它对辊筒的黏附力随辊温降低而增大。因此，辊温的顺序应与天然橡胶相反。各辊间的温差范围一般为5~10℃。

在压片的操作中，辊温的控制一般需要遵循以下一些原则：当胶片中夹人空气时，辊温应降低；胶片表面出现毛糙或表面起波纹时，应提高辊温；发现粘辊现象时，在天然胶中应迅速采取辊筒降温措施，在合成胶中则提高辊温；胶料的可塑度越高，辊温应越低；在压延效应比较显著的情况下，应提高压延辊温，使其高于热炼温度；胶料的含胶量高，辊温也应相应提高。

各种橡胶的压片辊温，大致上可参考表4.12-12，但是具体又跟产品和含胶量有关，例如天然胶的压片辊温可参考表4.12-13。而表4.12-14则是压延机辊筒温差和压延效应的关系。

表4.12-12 各种橡胶的压片辊温

生胶种类	含胶率/%	上辊温度/℃	中辊温度/℃	下辊温度/℃
天然橡胶	85	75	72	15
	60	62	60	15
	25	45	45	15
氯丁橡胶		90~120	60~100	90~120
丁腈橡胶		80~90	70~80	室温
丁基橡胶		95~110	70~80	80~105
二元乙丙胶		75~95	50~60	60~70
三元乙丙胶		90~120	65~85	90~100
顺丁橡胶		55~75	50~70	55~65

表4.12-13 天然胶的压片辊温

产品种类	含胶量/%	辊温/℃		
		上辊	中辊	下辊
工业制品	85	75	72	15
	60	62	60	15
	25	45	45	15
球胆	75	95	90	15
	60	75	75	15
薄胶板	75	90	90	15
	45	75	75	15
热水袋	50	75	70	15

表4.12-14 压延机辊筒温差和压延效应的关系

中、上辊筒温度/℃	下辊筒温度/℃	断裂强度/MPa	
		纵向	横向
80	25	1.2	0.24
80	35	0.65	0.17
80	45	0.62	0.15
80	55	0.33	0.14
80	65	0.23	0.14
80	80	0.17	0.14
90	35	0.57	0.17

2）辊速 辊速应根据胶料的可塑度决定，可塑度大含胶率较低的胶料压延时，辊速可快些，反之，辊速应慢些。一般而言，辊速快，生产效率高，生产能力大，但半成品收缩率也大。胶片表面起波纹，可能是转速太高所引起的。胶片的厚度越大，辊速应愈低。

辊筒之间有一定速比，这有助于排除气泡，但对出片的光滑度不利。为不影响胶片光滑度，又能排除气泡，通常在三辊压延机中采用中、下辊等速，而供胶的中、上辊间有适当速比的办法。

3）操作规程 在压片过程中，供料要连续且均匀地进行，以量少而勤加为宜，加料必须均匀不能时多时少，而且应该保持堆积胶量一定（最好做到连续供胶，压延存胶的两端应尖一些，以利于空气排出），否则会引起厚薄不均等问题。此外，为尽量减少压延效应，提高辊筒温度及降低辊筒速度等都会有一定效果。

为了消除气泡还可加安划泡装置。压延好的胶片，为了防止自硫和使收缩一致，应进行冷却。冷却方法有的用水槽，有的用冷却辊，有的就自然冷却，视情况和要求决定。出片后的卷取采用逐步降温冷却。卷取停放时还需衬垫布。

发现粘辊现象时，在辊筒表面撒敷硬脂酸锌。压延机挡板外侧的碎胶，容易引起焦烧，应及时送去回炼。

(3) 压片工艺中常出现的质量问题及原因

1）表面皱缩 主要原因是胶料可塑度低、收缩率大、胶料与返回胶配比不均、热炼不均（以致胶料本身软硬不一）、收缩不一致等。

2）胶片厚度不均 主要原因是胶料可塑度小、辊温低、压延速度大、胶料有自硫胶粒等。或者因为胶料可塑度不均；因胶温波动大，产生收缩不均；另外，操作时两侧辊距不一致，或卷取松紧不一等也会影响胶片厚度。

3）内部气泡 产生气泡的原因很多，如胶料中配合剂含水率高、软化剂挥发性大、压延温度高、积胶过多或胶卷放人的方式不当、返回胶含水多、压延胶片太厚等。

3.3.2 压型

压型是将胶料制成一定断面厚度和宽度，表面带有一定花纹，即断面具有一定几何形状的胶片。压型中所用的压延机备有一个或一个以上表面刻有一定图案的辊筒。压型工艺主要是供制备大底、汽车胎胎面、胎侧等带花纹的坯胶用的。这些半成品的质量要求，主要是规格尺寸准确，花纹清晰，胶料密致，无气泡。因此对胶料品种（胶料的可塑性和收缩性等）、配方及工艺条件都有特别的要求。

为保证压型半成品质量，在胶料配方上主要应控制含胶率。配方中含胶率不宜太高，因为橡胶具有弹性复原性，当含胶率高时，压型后的花纹容易消失。因此，在压型胶料的配方中，应加入较多的填充剂、物理增塑剂和软化剂。在胶料中加入再生胶和硫化油膏可增加胶料塑性流动性和挺性、减少收缩率，也是防止花纹塌扁的有效措施。压型时主要不能靠压力来造型，而是利用胶料的可塑性、流动性来造型，因而辊筒左右的压力要均衡，而且要求胶料应具有较好的可塑性。为了保证胶料保持恒定的可塑性，对混炼胶的可塑度、热炼程度、返回胶掺用比例等都要严格控制。胶料的收缩变形率一般应控制在10%~30%范围以内，具体随配方而异。有时为了使花纹清晰、平滑，可采取提高辊温，降低转速或急冷等措施。一般的压延作业（如压片、贴合、挂胶）完成后为了防止胶料收缩和变形，宜取逐少降温，但在压型时，则与之相反，要采取急冷，原因是压型件一般都比较厚，冷却速度难以均一，急冷反而可以使花纹定型，防止扁塌变形，但凹人处的积水需用热风吹干。

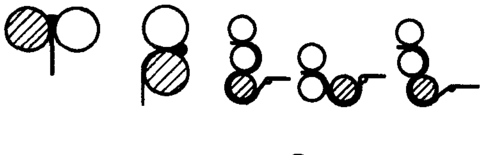
对压型胶料的塑混炼、停放、返回胶掺用比例，包卷次数及热炼温度等条件均应保持恒定。压型工艺应采用提高辊温，减慢辊速或急速冷却等措施，以便花纹定型、清晰有光

泽、防止扁塌变形、尺寸不准。

由于辊筒调换频繁，故压型压延机的结构宜小而简单，辊筒数多为2或3。新的压型辊筒表面经过冲火硬化处理，若再用镀铬处理，即能获得优良的压型件。辊筒刻花要便于积垢的清除工作，而且有利于胶料合理地流入及挤出；花纹的深度要求均匀，并且配合线条的走向，应利于空气的散逸。

压型设备根据不同情况，可用二辊、三辊、四辊。胶片压延经过的最后一个辊筒都为具有压型花纹尺寸的辊筒，且花纹辊可以随时更换，以变更胶片的规格与品种。

几种常见的橡胶压型方式如图4.12-3所示。



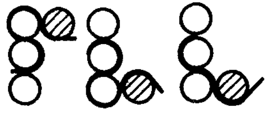


图4.12-3 橡胶压型方式示意图

3.3.3 帘布和帆布的压延

不少橡胶制品由于使用性能的要求，需要各种骨架材料。如轮胎中使用的帘布、帆布等，对轮胎性能起着十分重要的作用。为了充分发挥这些骨架材料（如帘布或帆布等）在制品中的作用，帘布层与帘布层、帘线与帘线、帘布与胶料之间都必须结合成一个整体。否则，在使用中应力分布会不均，且出于相互摩擦而损害。为此需要在帘布、帆布等纺织物上挂上薄薄一层胶。而贴胶与擦胶是借助于压延机为纺织材料（帘布、帆布、平纹布等）挂上橡胶涂层或使胶料渗入织物结构的作业。涂胶和浸浆虽也可以达到上述目的，但是每次所得之附胶量少，要重复多次才能具有一定厚度，在生产效率和制品质量上无法与压延比拟。帘布，特别是浸过胶的帘布，一般用贴胶的方法，换言之，贴胶是用辊筒转速相同的压延机在织物表面挂上（或压贴上）胶层。而帆布一般用擦胶的方法，即擦胶则通过转速不等的辊筒，使胶料渗入纤维组织之中。从操作角度来看，擦胶与贴胶的区别见表4.12-15。

表4.12-15 擦胶与贴胶的比较

项目	擦胶	贴胶
辊筒转速	中辊比上、下辊快	三辊等速
中辊与胶料的关系	全包或半包	半包辊
挂胶情况	仅10%～20%的胶料擦入布眼	全部贴覆于织物

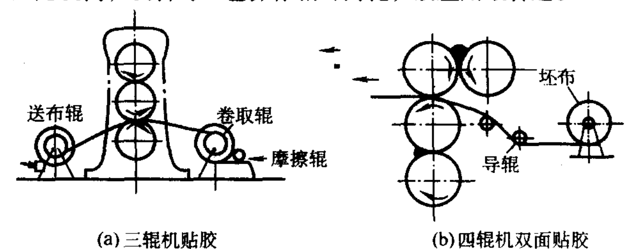
贴胶和擦胶可以单独使用，也可以结合使用。贴胶和擦胶可以增加成形黏性和纺织材料的弹性；还可以减少纺织材料中线与线的内摩擦，起到缓冲作用，从而起到防护纺织材料的作用。因此，贴胶和擦胶要求胶料对织物的隔离要达到良好的状态。也就是说，胶料要填满线缝之间的空隙；胶层厚薄应该一致，不得起皱、缺胶、轧坏；而且胶与布之间的附着力要大；胶的渗透性要好，以避免脱层；另外，胶层应该没有焦烧现象。

（1）帘布的贴胶

贴胶是使织物（坯布或已经浸胶、擦胶、涂胶的胶布）和两层（或一层）薄胶片同时通过压延机等速回转的辊筒间隙，在辊筒的挤压力作用下，贴合成为覆有一定厚度胶层的挂胶织物。等速贴胶的优点是速度快、效率高，对织物的损伤小；缺点是胶料不能很好地渗入布缝，故布与胶的附着力较差。

贴胶设备包括平板接头硫化机、干燥装置、储布调节器、扩布器、定中心装置、冷却器、过热水换热器、加料装置、划泡刺孔装置、测厚等装置。

贴胶作业通常采用三辊压延机和四辊压延机进行。二辊压延机每次只能完成纺织物的单面挂胶、所以必须经过两次压延才能完成纺织物的双面贴胶。三辊压延机一次单面贴胶压延如图4.12-4（a）所示。用四辊压延机可一次完成纺织物的双面贴胶，如图4.12-4（b）所示。其生产效率比三辊压延机高，设备与工艺操作相对简化，故应用最普遍。



(a)三辊机贴胶　　(b)四辊机双面贴胶

图4.12-4 纺织物贴胶压延示意图

开机前将帘布进行干燥。胶料热炼温度保持在80℃。贴胶正式开始前，应该检查润滑系统是否正常，而且要先开车后放汽逐步升温，使辊筒温度均匀一致，同时把各种条件（辊温、辊距、宽度）调节好，加入胶料，调整辊距，直到胶片的厚度、宽度和光泽度都合乎要求后，填入帘布头，等一切正常，把压延机速度提高到顶定水平。辊温用表面温度计测定，厚度用千分表或β射线测厚仪测定。测厚时要力求迅速准确。待厚度达到平衡后，再进行坯布填头，此时应将车速尽量放慢。待一切就绪后，再把车速提高到预定水平。在贴胶过程中，存胶量要均匀一致。

影响贴胶质量的主要因素包括胶料的种类和配合剂、辊温、辊速、辊距等。

胶料可塑度大，则流动性好，渗透力大，胶与布的附着力高，胶布的表面光滑，收缩率小，但硫化放的强伸性能不高。若胶料可塑度小，则流动性差，渗透力小，而且胶布表面不光滑，收缩率较大，会出现掉胶（掉皮）、表面麻面或出现小疙瘩等缺陷。天然橡胶胶料的适合可塑度是，贴胶为0.4～0.5，擦胶为0.5～0.6。纺织物压延时供压延用的胶料要经过热炼，以提高可塑性。一般热炼后胶料的温度应比压延温度稍低5～15℃。

压延机辊筒的温度主要决定于胶料的配方（生胶和配合剂种类、用量等）。压延天然橡胶胶料，以100～105℃较好，因其易粘热辊，所以贴胶时上、中辊的温度应高于旁辊和下辊的温度5～10℃。丁苯胶胶料，以70℃较好，因其易粘冷辊，上、中辊应低5～10℃。适当提高辊温，可增大胶料的流动性，压延胶布的表面光滑，而且胶料渗透力大，有利于提高附着力。辊温低则相反。但辊温过高，胶料易产生焦烧、自硫或混炼胶合有自硫胶粒。

而对压延速度来说，较快的速度相应也要求较高的温度。含胶率高的、补强剂量大的、胶料黏度大的相应也要求较高的压延温度和较低的压延速度。黏度小的则相反。辊速快，压延速度快，生产能力大，但由于胶料受力时间短，表现出较大的弹性。压延胶片的厚度较大，流动性不好，胶布表面不光滑，而且胶层与纺织物在辊缝间停留时间短，受压力的作用小，胶与布的结合力较低。辊速低则有相反的效果。压延速度应视胶料的可塑度而定，可塑度大，速度可快些；可塑度小，则速度应慢些。目前工厂采用的压延速度如下：贴胶35～40 m/min；薄布擦胶5～25 m/min；厚帆布擦胶30～40 m/min。



压延时，上、中辊起供胶作用，出辊距大小即可确定胶片的厚度。中、下辊起贴合作用，其辊距大小则直接影响压延的质量。这两种辊距的大小都应根据胶料可塑度和压延速度来调节。如中、下辊距过小，纺织物不易通过或被压坏；若辊距过大，则因失去中辊的压力作用，胶层不能很好贴在纺织物上，附着力差。

从帘布的结构来看，经线强度大，密度高，而纬线强度很小，密度稀，只是起一个固定经线的作用，帘线与帘线间有相当的空隙。在等速贴胶过程中，速度较快，对帘布的损伤较小，但胶料渗入较差，也会出现掉胶（掉皮）现象。如果胶料可塑性和压延温度等工艺条件适当，仍然可以将部分胶料压入帘线的间隙中，特别是对浸胶帘布来说，是可以达到挂胶的目的。在两辊转速不等的情况下，剪切力较大，常有损伤帘线力学性能等问题发生。

胶料及纺织物的物性及表观质量对贴胶制品的质量的影响也相当大。如果纺织物干燥不好，含水率高，布面有油污、灰尘等，就会使半成品掉胶（掉皮）。如果布卷过松；中辊积胶过多，则胶布会跳线、弯曲；如果纺织物受力不均匀，中部大于边部；下辊温度过高，胶面粘下辊的力量大；纺织物本身密度不均匀、伸长率不一致，就会使帘布中部松而两边紧（即所谓的出兜现象）。此外，压扁、压坏、打褶也是常见的缺陷。压偏是由于辊距一边大一边小、递布不正、辊筒轴承松紧不一致等原因所造成的。压坏一般是由于操作不当，如辊距、速度和积胶量控制不好等原因造成的。打褶则是由于垫布卷取过松，贴胶布与冷却辊速度不一致引起的。

表4.12-16列出了天然橡胶帘布贴胶工艺条件。

表4.12-16　天然橡胶帘布贴胶工艺条件

压延机类型	四辊倒L型	三辊
压延方法	两面贴胶	一面贴胶
纺织材料	帘布	帆布
旁辊温度/℃	100～105	
上辊温度/℃	105～110	100～105
中辊温度/℃	105～110	105～110
下辊温度/℃	100～105	65～70
辊筒速比	1:1.4:1.4:1	1:1.4:1
压延速度/（m/min）	≤35	≤50

贴胶时常见的问题，造成原因及改进措施见表4.12-17。

表4.12-17　贴胶时常见的问题及改进措施

制品缺陷	原因	改进方法
胶层黏于中辊上	供料过热	降低料温、中辊上撒硬脂酸锌
胶1:1层表面出现云纹	辊纹过低	升高辊温、降低转速
空气泡	多种多样	用针挑破
起皱	卷曲时张力随卷曲大小而不断变化	装置摩擦辊制动

（2）帘布的压力贴胶

压力贴胶也称作为半擦，其工艺要求与贴胶相同（即辊筒采取等速），所不同的是下辊缝介于贴胶与擦胶之间的一种压延作业，下辊缝留有一定的压延存胶，利用此压延存胶的压力，把胶料压到布基中去。这样使胶层的一部分渗到织物组织中去，部分则留在织物表面，从而使胶的渗透性和胶与布的附着力都比贴胶好，当然留在布层表面的胶层则比贴胶为薄。但缺点是帘线伸长不够，劈缝、压偏等质量问题较多，故实际采用较少。浸过胶的帘布，就没有必要采用压力贴胶了。

压力贴胶较多地与贴胶或擦胶结合使用，例如汽车胎帘布目前广泛采用一贴一压力贴胶的工艺。

除上述的有纬帘布接胶外，还有一种无纬帘布接应。两者在联胶和压延挂胶工艺上无原则区别。只是供给浸胶和压延的不是帘布，而是一根长度为8 000～10 000 m，绕在线锭上的帘线。这样在联动装置前，要设置一排排的线锭架。帘线经过导向器通往整经板和整经梳，然后绕过一组导辊，即成为具有要求密度的平移的无纬帘布，可供给浸胶和压延挂胶使用。此法优点是可省掉制造有纬帘的过程，减少帘布的接头损耗，提高压延效率等。

（3）帆布的擦胶

因帆布由相等（或近乎相等）强度的经纬线紧密交织而成，布纹间隙很小，如用贴胶的方法，则胶料不能进入布纹中，胶片在帆布表面贴不牢，易脱落。因此对帆布必须采用促进胶料进入布纹的措施，如增加胶料的可塑性，提高胶料的温度，但主要的手段是采用速比辊筒，增强剪切作用，促使胶料擦入布纹组织，故谓擦胶。即擦胶的特点是胶料经过上、下辊速差引起的剪切作用而擦入布纹组织，故可增加胶与织物的浸润性。

利用擦胶时胶料渗入纤维组织的特点可以增加橡胶和基布的附着力，并提高织物的强力与耐屈老挠性能。与涂胶作业相比，擦胶可以避免溶剂残分引起的气泡问题；还可以免用溶剂，既可节省汽油又可防止火灾及由溶剂引起的职业病害，有利于职工健康及劳动保护；而且一次擦胶的附胶量就可以相当于几次涂胶，使生产效率大大提高。但是用擦胶法挂胶也有其缺点，主要是容易损坏纤维，对织物的损度有影响，所以在布的强力较低的情况下（例如防水胶布），不宜用擦胶法进行底涂作业。

一般在三辊压延机上进行，利用辊筒转速的不同对织物进行全面渗透。供胶在上辊缝进行，擦胶在下辊缝进行。擦胶压延机的中辊转速大于上、下辊［三者的速比控制在1:(1.3～1.5)：1的范围内］，上、下辊等速。中辊不仅转速快，温度也比上、下辊为高。

擦胶可分为厚擦与薄擦两种：厚擦是操作时中辊包胶、故又称包擦（包辊胶厚度：细布为1.5～2.0 mm，帆布为2.0～3.0 mm）；薄擦是中辊不包胶，故又称光擦。薄擦的耐屈挠性较好，表面光滑。厚擦胶料渗入布层较深，黏着性能较好。选择薄擦或者厚擦视胶料性能和要求而定。

薄擦与厚擦的比较见图4.12-5和表4.12-18。

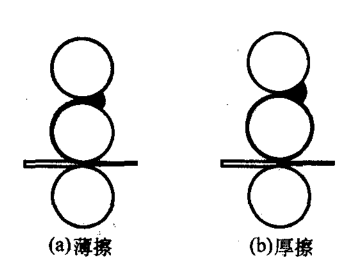


图4.12-5　厚擦与薄擦区别示意图

表 4.12-18　厚擦与薄擦的区别

项目 \ 擦胶方式	薄擦	厚擦
包辊情况	半包	全包
胶料渗入布层程度	浅	深
耗胶量	少	多
表面情况	光	不光

擦胶的工艺流程如图 4.12-6 所示。帆布要烘干到水分含量 3%以下，烘布温度为 70℃。

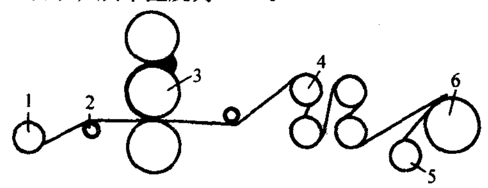


图 4.12-6　三辊压延机单面厚擦流程图
1—帆布卷；2—导辊；3—三辊压延机；
4—烘干加热辊；5—垫布卷；6—擦胶布卷

纺织物擦胶压延工艺与胶料配方面应注意掌握的要点有以下几个方面。

1）纺织物预热及伸张　擦胶用的纺织物必须经过充分预热干燥，使含水率降至 1.5%～3.0%范围以内。布类的温度应保持在 70℃以上。为防止收缩，擦胶时应对布类施加一定的伸张力作用。张力大小范围为：棉和人造丝帘线 0.49～1.47 N/根，聚酰胺帘线 1.96～2.45 N/根，聚酯帘线 1.96～2.94 N/根。

2）胶料的可塑度　胶料可塑性要求较大。因为适当提高胶料的可塑度有利于提高胶料的流动和渗透作用，故擦胶胶料的可塑度要求较高，但可塑度过高也不利，且不同胶料的可塑度要求也不一样。例如氯丁橡胶本身具有良好的粘性，故胶料的可塑度要求就比较低。

另外不同的擦胶方法对同一胶料的可塑度要求也有差别。如采用包擦法压延时，胶料的可塑度要求就比较高，一般不应低于 0.60。同时还应考虑半成品类型对可塑度的不同要求，如表 4.12-19。可塑度太低会引起露白（即胶料擦不上布而露白底或出现许多白点）等不良现象，这时应该迅速提高胶料热可塑性。

表 4.12-19　不同 NR 制品对擦胶可塑度的要求

制品类型	V 带包布	V 带芯层帘布	传动带	外胎包布
可塑度范围（威氏）	0.48～0.53	0.40～0.45	0.55～0.60	0.50～0.60

3）配合方面　配方应具有较高的含胶率，最少不得低于 40%，有的可超过 70%，这主要是利用胶料的黏弹性质。补强剂应根据擦胶层厚度选用。厚擦胶料宜用氧化锌、软质陶土和锌钡白之类易使胶料柔软的配合剂；薄擦要多用硬质陶土和碳酸钙等。天然橡胶应选用松焦油和低熔点古马隆树脂类增黏性增塑剂，以有利于胶料的包辊，不应使用润滑性的增塑剂如矿物油和脂肪酸等。丁腈和氯丁橡胶应选用酯类，酚醛树脂和古马隆树脂类增塑剂。擦胶配方中的增塑剂用量范围宜在 5～10 份。

4）压延温度　擦胶温度主要决定于生胶种类，对同种生胶，擦胶温度随条件不同，也有差异。提高温度有利于胶料的流动和对织物的渗透结合，故热炼后的胶料温度应保持在 80～90℃，压延擦胶辊温要求较高，一般控制在 90～110℃范围。且应依橡胶种类而定，如表 4.12-20。如果辊温控制不当，就会形成如掉皮一样的擦胶缺陷。所谓掉皮是指进行厚擦时，中辊包辊胶的一部分擦到织物之内，而另一部分则掉在织物表面。对于擦胶来说，后一种情况是不希望有的。形成掉皮的原因有中辊温度高，以及在填加胶料时，后加的胶卷比先加的胶温低。掉皮的另一种原因是中辊表面所刷的明胶剥落。而辊温过高则会引起焦烧等不良现象。而辊温过低则会引起露白。这时应该迅速提高上、中辊辊温。

表 4.12-20　几种橡胶的擦胶温度范围

辊筒	辊温/℃			
	天然胶	丁腈胶	氯丁胶	丁基胶
上辊	80～115	85	50～120	85～105
中辊	75～100	70	50～90	76～95
下辊	60～70	50～60	30～65	90～115

另外，对于同一胶种由于擦胶要求不同，辊温亦不一样。在厚擦的情况下对天然橡胶压使个辊温度低于上、下辊温度；第二面擦胶时的温度应低于第一面的温度，这样可以减少粘辊现象。

5）辊筒速度与速比　辊筒线速度太大，对胶料渗入不利，这对合成纤维更为明显。织物强力大的，线速度可大些，对厚帆布可达 30～50 m/min。强力小的则相反。

辊筒速度快生产效率高，但过快会降低胶料对织物的渗透力，从而影响压延质量，这对合成纤维织物最为明显。另外还必须考虑织物强度。织物强度高压延速度可加快，反之应减慢。如厚帆布及帘布的比延速度可采用 30 m/min 甚至更高，而一般薄细布的压延速度为 5～25 m/min。通过辊距间堆积胶的多少，可影响胶料擦入布层的深浅。

增大辊筒速比可改善擦胶效果，提高胶料对织物的渗透作用，但会加大对纺织物强力的损害使用，并易导致焦烧，加大设备负荷。速比过小会使胶料与布料间摩擦力减小，不利于渗透结合，易使包辊胶料脱辊而难以顺利操作。上、中、下三个辊筒之间的适当速比范围为 1：（1.3～1.5）：1。对质地坚实的厚帆布和帘布可采用 1:1.5:1 的速比范围；对于强度较低的细织物应采用 1:1.3:1 的较小速比范围。

6）压延机中辊包胶是保证顺利操作的必要条件。若中辊的包胶稍有松动或脱辊便不能进行擦胶，这时可采取用松香或沥青等物的酒精或汽油溶液，以及明胶水溶液涂擦中辊表面的以改善包辊状态。对胶料充分塑炼，增加物理增塑剂的用量，提高坯布干燥程度和中辊温度等都可预防胶料脱辊。

此外，有时织物随着包胶进入上、中辊之间的上辊缝，这主要是压延存胶用尽后不及时添加新胶所致，解决的方法是适当保持压延存胶的数量，其粗细应控制与食指相当。

另外坯布干燥不足或布面沾有油污也会出现露白，应适当降低坯布的含水量或做好清洁工作。擦胶胶料中合成胶比例太高时也会出现露白。

3.3.4　钢丝帘布的压延

随着子午胎特别是载重子午胎的发展，钢丝帘布的压延，已成为不可缺少的一种工艺。有关钢丝帘布的挂胶，有一种方法是，采用单根或多根钢丝挤出挂胶，再卷在圆柱形的转鼓上，裁断后即成一定宽度的钢丝帘布。这种方法只能在需要量少时使用。在生产上，分有纬和无纬帘布两种贴胶法。有纬钢丝帘布贴胶工艺，可用普通压延设备进行。无纬钢丝帘布贴胶工艺又有冷、热贴胶工艺之分。目前多采用热贴胶工艺。其联动装置包括钢丝导开筒子架、清洗、干燥、张力排线装、压延贴胶、冷却、卷取、裁断等部分。

3.3.5　贴合

当压延胶片的断面厚度较大，一次压延难以保证质量



时，可以分别压延制成两个以上的较薄胶片，然后再将其贴合成规定厚度要求的胶片，或者将两种不同胶料的胶片贴合在一起制成符合要求的胶片。而通过压延机使两层薄胶片合成为一层胶片的操作就是所谓的胶片贴合作业。

胶片贴合可以制作夹胶布，气密性要求特别严格的中空橡胶制品以及较厚而要求较高的胶片（必须由数层薄胶片贴合至所需厚度）。还可以将两种不同的胶料贴合在一起。另外，当胶料含胶率高时，胶片贴合可以制造除气泡特别困难的胶片。

贴合胶片之间的可塑度必须一致，否则就会产生脱层、起鼓等问题。在贴合配方和厚度都不同的两层胶片时，由于可塑度和收缩率的不一致，往往很容易出现气泡、起皱或其他外观质量问题。比较理想的方法，是使胶片同时从压延机出来后立即进行贴合，这样可利用新鲜表面的易黏合性做到完全密着，并能防止空气进入，但这样操作的缺点是压延效应较大。

贴合可采用两辊、三辊或四辊压延机进行，如图 4.12-7 所示。

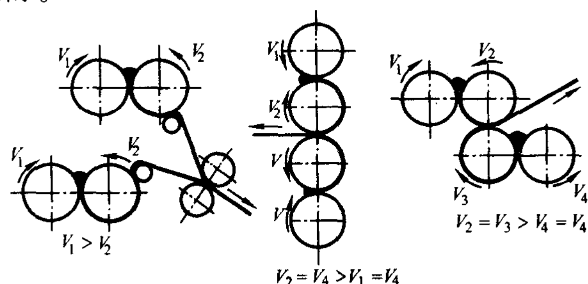


图 4.12-7 胶片贴合过程示意图

二辊压延机贴合是用普通的等速二辊开放式炼胶机能进行要求不高的贴合作业，二辊贴合的一个优点是贴合厚度可达到 5 mm 但不适于 1 mm 以下的精密贴合，另一个优点是气泡形成的机会少。此外辊温、辊速、压延存胶量等控制都比较简单。

三辊压延机贴合是将预先出好的胶片（称之为第一次胶片）与垫布一起卷取在选取装置上。当其通过压延机下辊时与新出片的第二次胶片经过压辊作用而贴合，再经导辊卷取。采用此法贴合时，要注意避免空气混入；而且两种胶片的温度和可塑度要尽可能接近。另外，送胶与卷胶的速度要求一致，压辊应外复胶层，其直径宜为压延机下辊的 2/3。

另一种三辊机贴合作业用带式牵引装置来代替加压辊，第一、第二次胶片在两层带之间受压贴合，贴合效果比加压辊好（因为后者是点接触），其装置如图 4.12-8。

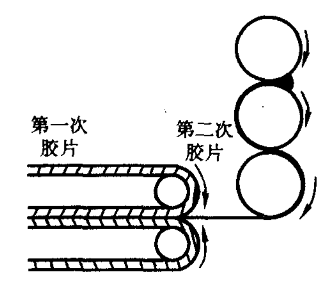


图 4.12-8 三辊贴合的另一种形式

3.3.6 冷却与卷取

冷却的目的是防止胶片自硫，使胶料恢复疲劳，起到收缩一致的作用。冷却与卷取的方法要根据胶料性能及工艺要求而定，一般分为以下几种：水槽冷却、敷粉卷取、自然冷却、冷却鼓冷却。

1）水槽冷却 适用于易焦烧胶料，冷至 35 ~ 50℃后存放，装置如图 4.12-9。

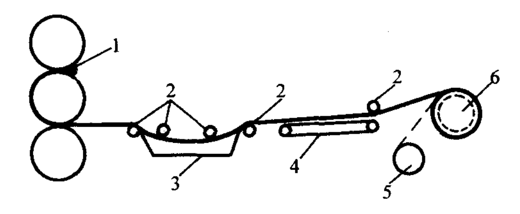


图 4.12-9 水槽冷却流程图

1—胶料；2—导辊；3—水槽；4—运输带；5—垫布；6—卷取辊

2）敷粉卷取 有些胶片不需要粘贴及模型硫化（比如胶板），可在紧接压片之后涂撒粉状隔离剂，见图 4.12-10。

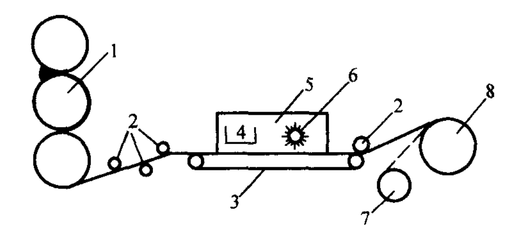


图 4.12-10 敷粉卷取流程图

1—胶布；2—导辊；3—运输带；4—隔离剂振动筛；5—软布擦板；6—圆毛刷；7—垫布辊；8—卷取辊

3）自然冷却 有些胶片要求纵横方向强伸性能一致（如球类胶片）这就要防止压延效应。对此水冷法是不适宜的，最好采用冷却过程比较长的自然冷却。其过程如图 4.12-11 所示。

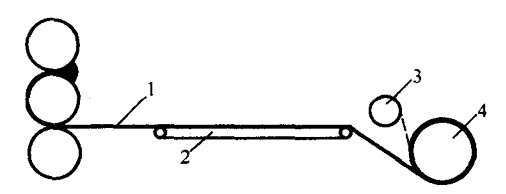


图 4.12-11 自然冷却流程图

1—胶布；2—运输带；3—垫布辊；4—卷取辊

4）冷却鼓冷却 自然冷却装置占地较多，在冷却线上设置一些导热快的中空冷却鼓能缩短冷却路线，而同样起到冷却作用，示意如图 4.12-12。

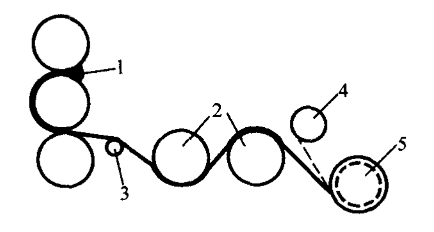


图 4.12-12 冷却鼓冷却流程图

1—胶布；2—冷却鼓；3—导辊；4—垫布辊；5—卷取辊

4 制品的质量控制

在橡胶制品的压延过程中，会出现很多质量问题，只有充分重视这些问题，采取及时有效的措施进行处理，才能得到合格的制品。

4.1 压延后的收缩

胶料是一种黏弹性物体，压延受力后产生塑性变形，实际上这种变形是在产生弹性和高弹性变形的同时产生的，它是在弹性和高弹性变形恢复、应力松弛结束之后，在总变形

中剩余下来的永久变形。对压延半成品来说，保持半成品的规格尺寸和形状是非常重要的，所以要求胶料的高弹性变形恢复和应力松弛应在压延过程中尽快完成，否则胶料压延后就会产生收缩，表现为厚度增加，而长度和宽度缩小。这种收缩在冷却过程中非常明显，直到胶料的温度与外界的温度相同时，收缩才基本停止。因此要求压延后要充分冷却，才能使半成品的规格尺寸和形状保持稳定，而且冷却后的胶料还要经过一段时间的停放才能使用。

由于生胶种类不同，所以压延后的收缩率也不一样。在相同条件下，天然橡胶的收缩率较小，而合成橡胶的收缩率较大，尤以丁苯橡胶最为突出。而且生胶含量越多（填充剂少）收缩率越大，填充剂含量越多收缩率越小。例如，胶料中含有大量补强性炭黑，可以加快橡胶大分子的应力松弛速度，所以在相同压延条件下，含炭黑的胶料收缩率小，这就是应力松弛加快的结果。

胶料温差的影响也很大。由于温度升高，黏度下降，塑性增加，橡胶大分子的热运动加快，松弛速度也加快，而橡胶的收缩率减小。

胶料通过压延辊筒间隙的时间长（也即速度慢），胶料松弛时间就较充分，收缩率也将相应较小；如果压延速度快，胶料通过辊筒间隙的时间短，总变形中的高弹性变形增加，收缩率也跟着增大。

4.2 压延效应

由于橡胶分子及针状、片状配合剂经压延后呈定向排列，因此使压延胶片产生纵横方向的各向异性，具体表现为纵向强力大于横向强力，而横向伸长则大于纵向伸长，在胶料的停放与硫化中，纵向收缩比横向收缩大，这就是压延效应。这种效应与压延温度、转速、辊筒速比及胶料性能均有关。

从加工角度考虑，希望在压片时尽可能消除压延效应，否则会影响半成品形状，给操作带来困难，而且造成制品强力分布不平衡，可采用以下措施来减少压延效应：

1）缩小上下辊筒温差。下辊最好采用逐步降温，骤冷最易导致压延效应。

2）降低辊速（厚胶板压片采用这一措施，最为有效）。

3）提高热炼机辊温，提高胶料的可塑性（以高到不黏为度）。

4）降低含胶率，增加填充剂用量（不得使用粒子形状的具有各向异性的填充剂如碳酸钙、陶土、滑石粉等）。

对已经产生的压延效应，也可以设法予以消除，主要方法是对压延胶片加热，促进分子运动而破坏其排列的规则性，为此可将胶片置于工作台上加热一定时间，或将它驱经一红外线照射室。在制造需要纵横方向强度不一致的产品时，则可以利用压延效应，选用滑石粉、碳酸镁和陶土等具有各向异性的填充剂。

4.3 气泡及其消除方法

在贴胶工序生产缓冲胶片和胶帘布覆胶时，由于胶片与帘布层间裹气，胶片内部产生气泡，造成压出的胶片上含有大量小气泡。在贴合时需扎破这些微小气泡，严重影响贴合工序生产效率和布筒质量，增加了工人的劳动强度。在历年退赔的轮胎中，肩空轮胎约占总退赔胎的40%～50%，而胶片上的小气泡在成形工艺不能全部碾破，相当于帘布层间局部裹气，是产生肩空的主要原因。

压延工序产生气泡的原因很多，工艺上也采取了一些措施，如设置辊速差和适当安排压延存胶等，但受设备性能及生产方式的影响，未能从根本上解决这一问题，效果不好。如采用机械划泡装置，因划泡针与辊面为点接触，除泡面积较小且在胶片表面产生划痕。为彻底解决这一制约产品质量、影响生产效率的问题，决定采取在胶片上刺孔排气的方法加以解决。在三辊压延机上增加刺孔装置，以便所压延的胶片具有排气能力，从而杜绝胶片与帘布层间裹气的问题，同时也能将胶片中的微小气泡扎破。

根据工艺要求，结合设备的结构，在三辊压延机上安装一套胶片刺孔装置，刺孔辊的提升装置采用电控气动装置。改造后的设备在不改变原有生产方式和不影响生产效率的同时，在胶片上刺出直径在0.5～1 mm的小孔。刺孔后胶片断面如图4.12-13所示。

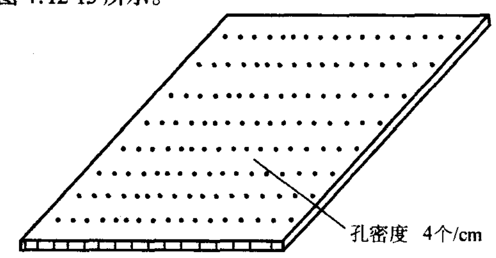


图4.12-13 刺孔胶片断面示意

胶片刺孔装置安装如图4.12-14所示。

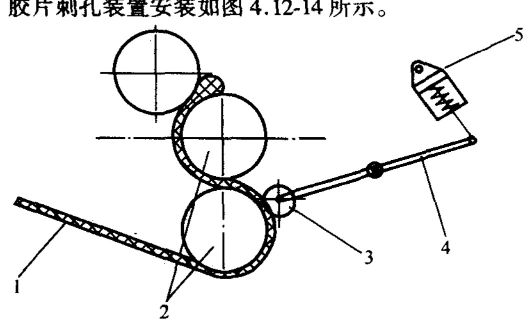


图4.12-14 刺孔装置安装示意图
1—胶片；2—中、下辊；3—刺孔辊；
4—支撑架；5—气缸

刺孔装置投入使用后，减少了轮胎内部质量隐患，降低了帘布贴合工序的劳动强度，消除了成品轮胎肩空缺陷产生的一个主要原因。

压延胶片若有气泡存在会影响产品质量，所以是压延工艺上的一项具体问题。造成气泡的原因是多样的，细粒子补强填充剂吸附了大量气体，会把它们带到混炼胶中而形成气泡，原材料中所含的水分也是构成气泡的原因之一。一般当温度升高时，气体体积是膨胀的，例如在80℃压延温度下，少量气体就足以形成大量的气泡。消除气泡的措施是：

1）在塑炼、混炼、压延各工序之间，给以一定的停放时间，因为在冷却过程中，空气在胶料中的溶解度也随着减少而逸出。

2）采用刺泡装置。压延机运转时，通过机械手段以直径6 mm的尖头针沿轴向在包辊胶表面作周期性的往复划缝，把在胶片里面的空气及时导出。实践证明，使用此种装置，需掌握好几点：①针刺移动速度与辊筒线速度之比宜为1∶3.3，速比过大削弱刺泡效果，过小则会出现缺胶现象；②刺泡装置必须和辊筒联动；③刺针方向应和压延旋转方向一致。

3）设置辊速差。上下辊若以不同转速回转时，由速差而引起的摩擦有助于将内包空气驱出，但是这对出片光度是不利的，因此一般三辊压延机的中、下辊采用等速，而上、中辊之间设置速差，这样既能起到除泡作用，又不影响半成品的表面光滑。

4）适当安排压延存胶。在辊缝处保留一定的压延存胶，

可以防止空气进入，原来存在于胶料中的空气也可借压延存胶回轮而排出，是除气的有效措施。压延存胶的形状，以纺锤形（两头尖，中间大）为最好，可以把空气和杂质从中央驱向两端（见图4.12-15）。

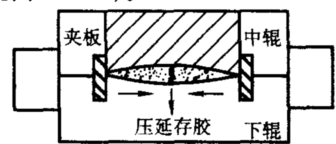


图4.12-15 压延存胶的适宜形状

压延存胶的除气效果还跟胶料配方有关，一般来说，含胶量以40%左右为佳。含胶量过高，胶膜强力较高除泡便不易；含胶量过低则挺性差，不能很好回转且易粘辊，故配方中宜加石蜡、机油之类的润滑剂，以防粘辊。

4.4 表面不光和痕纹

出片表面祖糙的原因之一，是辊筒表面光洁度不够，或在压延过程中受了损伤，所以辊筒的表面应保持光洁度一定（特别是中、下辊）而且要镀铬，以提高其牢韧度。

表面痕纹有两种，一种称作“齿轮纹”，是齿轮传动啮合不够精密引起，呈横条状。另一种是“冷斑”，呈V字形，是辊温过低或可塑性不足所引起，只要提高辊温及可塑度即可消除（见图4.12-16)。

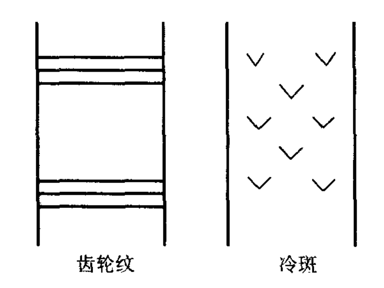


图4.12-16 压延胶的表面痕纹

4.5 成形缺陷及对策（见表4.12-21)

表4.12-21 压延成形质量缺陷及对策

质量缺陷	产生原因	防止方法
气泡	1）胶温辊温过高 2）配合剂水分多 3）供胶卷过松 4）辊筒间积胶过多	严格控制工艺条件
表面粗糙	1）热炼不够，温度过低或不均匀 2）热炼和压延温度过高，胶料自硫	热炼均匀，调好温度
厚度，宽度规格不符	1）胶料辊温波动太大 2）胶料可塑性不一致 3）卷取松紧不一致 4）辊距未调好	调节温度一致 控制可塑度一致 卷取一致 辊距调准
胶料与布黏着不好，脱皮	1）布料未干燥好 2）压延温度低 3）胶料塑性小，热炼不够充分 4）布料表面有油或粉尘 5）胶料配方不当	布料含水率降低到3%以下 提高压延温度 提高可塑度并热炼均匀 布面清理干净 加入松香以改善脱皮
帘布跳线弯曲	1）纬线松紧不一 2）胶料软硬不一 3）中辊积胶过多，局部受压过大 4）布卷过松	控制帘线张力均匀 控制胶料的可塑度 减少中辊压延存胶 均匀卷取
帘布中部松长	1）中辊局部积胶过多，帘布中心受力过大 2）下辊温度过高，胶料易粘下辊	控制余胶量 降低下辊辊温
粘辊、焦烧	1）配合不当 2）辊温过高	改进配方及温度条件
有杂质针孔、色斑、污点	1）原材料不纯 2）设备打扫不彻底	1）加强原材料质量管理 2）加强设备保养
两边不齐	挡板不适当或割胶刀未掌握好	调换挡板

编写：杨 其（四川大学）



第13章　挤 出 成 形

1　挤出工艺过程

1.1　热炼和供胶

目前，除冷喂料挤出机外，经辊炼机冷却停放的胶料都必须进行充分的热炼预热。热炼方法和要求与压延胶料相同。胶料的温度和可塑度等指标，应该根据不同配方和工艺条件的要求来选取。选取的原则是保持胶料温度和可塑性的均匀和稳定。

热炼是在开放式炼胶机上进行的，热炼机的供料能力应基本上与压出机能力一致，以免造成供料脱节或热炼能力剩余，表4.13-1列出了挤出机规格与热炼机的对应关系，可以以此来配备热炼机。

表4.13-1　挤出机规格与热炼机的对应关系

挤出机规格/in			热炼机规格/in	热炼机配置台数
2以下			12	1
2.5~3.5			14	1
4~5			14	2
			18	1
6			18	1~2
8	单层挤出		18，22	各1，供粗炼
			14，18	各1，供细炼
	双层挤出	冠部	22	2，供粗炼
			14，18	各1，供细炼
		底部	22	1，供粗炼
			18	1，供细炼

返回胶的掺用率，最好不要超过30%，而且要均匀掺混，保证混合胶料温度和可塑度在工艺条件规定的范围内。对于胶料可塑度要求适当，不要求太高，一般若高于0.5时，挺性就差，不但满足不了压出工艺的要求，而且还容易导致起泡并使硫化胶力学性能下降。另外还要根据压出的具体部件而定。热炼机的前后辊的速比要求尽可能小，热炼时间以掺合均透并达到预热温度为准。热炼好的胶料通过附装于炼胶机上的割刀切成所需之宽度的胶条，输往压出机，胶条的厚度则根据压出速度调节。表4.13-2为各胶种的热炼参考条件。

表4.13-2　胶种的热炼参考条件

生胶类型	温度℃		时间/min	胶片厚度/mm	胶片宽度/mm
	前辊	后辊			
天然胶	70	60	8~10	10~12	50~70
天然胶:丁苯胶（70:30）	50	60	8~10	10~12	50~70
丁腈胶	40	50	4~5	4~6	50~70
氯丁胶	≤40	≤40	3~4	4~6	50~70

挤出机的供胶方法对挤出半成品的质量、产量和劳动生产率都有影响。现在，连续生产的压出机，所需胶料量较大，供胶方法一般多采用带式运输机。从开炼机上割取一定宽度相厚度的胶条，通过带式传送装置，连续输往压出机加料口，如图4.13-1所示。胶条宽度比加料口略小，厚度由所需胶料量决定。采用这种供胶方法，压出半成品的规格大小比较稳定，质量较好。与此种供应方法配合的压出机，在加料口的上方，有的加有喂料辊，使胶条沿着转动的螺杆，从螺杆底部进人。这对提高压出机的吃料能力和均匀性有较好的作用。

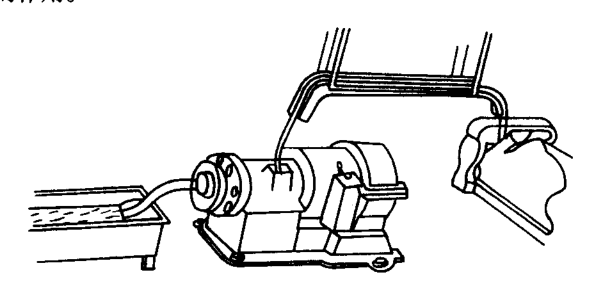


图4.13-1　热炼机向挤出机供料的示意图

此外，还有将胶条在卷轴上，再通过喂料辊向挤出机供胶；或者将胶条切成一定长度堆放在存放架上，按先后顺序由人工加料。此种供胶方法，目前在一些小型机台上还有采用。还可以将预热好的胶条进行保温，用人工填加。采用这种方法供料，应特别注意焦烧，停放时间不宜超过1 h。

供料时应注意避免混人杂质，以免胶坯开裂。

1.2　滤胶

一般薄壁或质量要求较高的制品如汽车内胎，含有杂质，对制品的气密性和抗撕裂性影响很大。因此，除加强原材料的加工外，还需经过滤胶工序。一则可防止漏气，另外还可以使可塑性均匀化。在滤胶机中，胶料过滤温度较高，为了防止焦烧，硫黄要在过滤后方能加入。

滤胶是在螺杆滤胶机上进行的，滤胶机与一般挤出机结构很相似，只是滤胶机的机头为一带有孔板和滤网的圆锥体机头。孔板和滤网处的直径约为螺杆外直径的1.5倍，从而可获得较大的过滤面积。由于热炼胶在过滤中发热量大，故应加强滤胶机的冷却。过滤装置由两块带孔的钢质圆盘（机头盖）和四层左右的金属网组成。两块机头盖上孔的直径为4~8 mm，机头盖上孔的面积约为总面积的0.4%~0.5%。两块机头盖的孔应对正。四层金属滤网，一般外面层为16~20孔/in^2，内层为32孔/in^2、44孔/in^2、60孔/in^2或80孔/in^2，根据胶料的要求决定。

胶料通过滤胶机时，由于挤压而升温，为了防止胶料自硫，滤胶前胶料都不加硫黄，而在热炼加入。

滤胶机温度控制在如下范围：机筒温度为35~45℃，机头温度为95~105℃，滤板处为60~80℃。过滤后天然橡胶废料不要超过130℃，掺用30%丁苯胶的胶料，也不要超过140℃。在滤胶过程中，特别要注意勤换滤网，以防胶料压出时受阻。对内胎过滤，一般每3~5车胶换一次滤网，否则聚集在网上的杂物会阻碍胶料过滤，甚至压破滤网。如胶料滤出的速度下降和在胶条中发现沟痕，说明部分网眼已堵，若有个别胶条速度特别快，则表示金属网已破，必须更换滤网。

胶料过滤也要预先在开炼机上热炼，以增大热可塑性，这样其易于通过滤网。热炼和供胶方法与一般挤出机相同。



1.3　挤出

挤出操作过程通常需经过以下几步。

1）设备预热　挤出机运转之前需先将挤出机机筒、机头等部位通蒸汽加热，使各部位的温度调节到规定值（预热时间一般需 10～15 min，但也要随气候条件而调节，以温度均一为准）。与此同时，口模也应事先在预热柜中，预热到80℃以上，然后开车供胶。口模被装上机头后，一般还需进一步用蒸汽加热到预定温度。

2）口模调节　供胶开始，就开始调节口模的位置，检查挤出制品的尺寸、厚薄均匀程度、表面是否光滑及有无气泡等，一直调节到完全符合要求为止。公差范围根据产品而定，一般小部件为 ±0.75 mm，大件为 ±1.5 mm 和 ±0.75～1.5 mm。

3）挤出

影响挤出橡胶制品质量的工艺因素主要包括以下几方面。

（1）胶料的配合

配方对胶料的挤出质量影响特别大，各种胶料的挤出特性如前所述。下面论述挤出胶料的基本配合原则。

1）胶料随填充剂用量的增加，挤出性能逐渐改善、膨胀（或收缩）率减小，挤出速度加快。但补强填充剂用量过大，会使胶料变硬，挤出时易生热过高而引起胶料焦烧。快挤出炭黑和半补强炭黑，用量增加时硬度增加很大，挤出性能较好。

2）在配方中加入油膏、矿物油、古马隆、硬脂酸、蜡类等润滑性增塑剂能降低挤出胶料的黏度，增大胶料的挤出速度，并能使制品的外表面光滑。再生胶和油膏的加入可降低收缩率，加快挤出速度，降低生热量。炭黑、碳酸镁、油膏可减小挤出物的停放变形。

3）配方中含胶率大的胶料挤出速度慢、膨胀（或收缩）率大，半成品表面不够光滑。

（2）胶料的可塑度

胶料压出应有一定的可塑度，但可塑度过高，会使压出半成品失去挺性，形状稳定性差，尤其是中空制品表现出该现象特别明显。不同制品其可塑度要求不一。例如汽车内胎可塑度一般应控制在 0.40～0.46；而大型波管内层胶的可塑度要求在 0.2 左右。同一制品由于采用胶种不同，则对可塑性的要求也不同。如天然橡胶胎面胶可塑度要求为 0.2～0.26；而天然橡胶与顺丁橡胶并用胶（天然橡胶含量为 50～70 份）可塑度要求则为 0.28～0.32。一般说来，可塑度增大，胶料压出生热小，不易焦烧，压出速度快，表面状态光滑，但容易变形，支撑性差。

（3）挤出温度

挤出机各段温度的控制对压出工艺十分重要，关系到挤出工艺能否正常进行和挤出制品的质量问题。通常温度以口型处为最高，机头较低，机身最低。采取这样的原则，是为了使挤出物外表光洁、尺寸稳定且准确、压出过程顺利和膨胀率减小。压出温度对压出物尺寸的精确度和表面平滑性有很大影响，如温度过低会使半成品表面粗糙，断面增大，尺寸不稳定，动力负荷增大；压出温度较高时，压出顺利，压出速度快，焦烧危险性小；但如果温度过高，又会引起胶料自硫、起泡等质量问题。另外不同的胶种和含胶率对压出的温度不同。表 4.13-3 列出了常用几种橡胶压出温度的参考数据，表中温度控制有一定范围，可根据情况调节。一般而言，胶料含胶率高，可塑性小，可取该胶种压出温度的参考数据上限，相反可取下限。

硅橡胶不进行加热，就有良好的压出性能，所以可不加热。氟橡胶由于生热特别大，压出过程中容易焦烧，所以机身温度应尽可能降低。两种胶并用比按照主要成分决定，例如 70% 天然胶与 30% 顺丁并用时，基本上参照天然胶温度掌握，反则反之。等量并用比可取折中值。

表 4.13-3　常用几种橡胶压出温度的参考数据

胶料	料筒温度/℃	机头温度/℃	口模温度/℃	螺杆温度/℃
天然橡胶	40～60	70～85	80～95	不断冷却
丁苯橡胶	40～70	70～80	90～105	不断冷却
丁基橡胶	30～40	60～90	90～120	不断冷却
丁腈橡胶	30～40	65～90	80～110	不断冷却
氯丁橡胶	20～35	50～60	70	不断冷却
顺丁橡胶	30～40	40～50	90～100	不断冷却
聚硫橡胶	40～50	50～55	50～55	不断冷却
氯磺化聚乙烯	45～55	50～60	70	不断冷却
硅橡胶	常温	常温	常温	不断冷却

（4）挤出速度

根据挤出机及胶料的性能，以单位时间挤出的长度来表示压出速度，一般为 3～20 m/min。有时也以体积或容量表示。还有观点认为，挤出速度通常以单位时间内的挤出重量表示较为合理。

挤出速度调好后，应尽量保持不变，因为当胶料性质、挤出温度、口模都一定时，机头内的压力也一定，这时挤出时胶料的膨胀才会不变，挤出橡胶制品的断面尺寸区才能保持在一定的公差范围内。如果挤出速度改变，而不及时调整其他相应的工艺因素，机头内的压力必定会发生变化，这样就会引起挤出橡胶制品断面尺寸发生波动，甚至超出规定的公差范围。因此，要改变挤出速度，其他有关因素（如压出温度、胶料组成及性质、口模等）也都必须相应地调整。

影响挤出速度的因素包括：①挤出速度由螺杆的转速所决定，螺杆转速快，挤出速度快，螺杆转速慢，挤出速度慢。②胶料的可塑度大（门尼黏度低），压出速度快，反则反之。③挤出温度高，挤出速度亦快。④口模的锥角越大、光洁度愈高，挤出速度愈大。⑤使用软质炭黑的挤出速度比用硬质炭黑的为快，炉法炭黑的挤出速度比槽法炭黑的为快，其中最好的品种是快挤出炉黑。补强填充剂用量增加后会导致挤出速度增加以及收缩率和膨胀率下降。⑥凡是树脂、沥青等黏性软化剂会减慢挤出速度，另一些软化剂如硬脂酸、蜡类则能加快挤出速度。

（5）挤出压力

除了受胶料流变性能的影响外，挤出机的工作性能与所需口模压力密切相关。压力升高所需的附加能量输入会使胶料温度上升。当口型压力增加时，挤出量减少，使通过挤出机的材料流动减少，从而使胶料的停留时间增加。因此，较高的口型压力由于热能吸收增加使胶料产生焦烧的可能性增大，这样，任何一种挤出机规格可获得的最大压出量常常会受到胶料最大允许加工温度的限制。

（6）供料不足对挤出性能的影响

可以采用供料不足的方法来改善单螺杆挤出机的操作灵活性。例如，相同的螺杆挤出机采用供料不足法可加工大量的材料，工作特性也常常优于采用高功率利用率的挤出机。单螺杆挤出机的供料不足操作可以看作是在低扭矩下的操作，是获得较高胶料温度和提高了输出功率可变性的操作。对于合理配合的胶料，供料不足可导致较好热均匀性。进一步说，与供料不足有关的低剪切又会导致低的机械破坏部分手的优先定向。如果这些作用导致了力学性能改善的话，那么应归因于供料不足而降低了输出功率和密度。



胶料的供料不足导致了较好的热传递特性进而导致了更均匀的交联密度。对于一给定的螺杆，在供料不足区有一会导致最佳物理性能的最佳喂料速率。所以，除了在低扭矩下操作挤出机外，在稍欠供料的条件操作挤出机是改善物理性能的有效方法。物理性能的改善可能是由供料不足所产生的稍低的密度或输出功率所造成的。

(7) 积胶处理方法

1) 在停车或调换口模时，必须先拆除口模，后清除留存在机身中的全部积胶。如果只是调换口模，则停车时间应限在 5min 以内，以防止胶料在机筒的残余热量影响下焦烧。清除的积胶应降级使用。另外在运转中如发现焦烧，必须一方面停止喂料，一方面拆口模清除存料，以免焦烧蔓延；

2) 停车前加入机头料，待填满整个机身后停车。机头料一般选用后效性良好的促进剂（如 NOBS、DIBS），并用量适当减少，以增长焦烧时间，保证在停车期间不焦烧，同时当少量混入其他胶料时也不致影响后者的硫化特性。胎面胶挤出用的机头料配方如下：

天然橡胶	100.0
硫黄	2.7
防老剂	2.0
促进剂	0.5
氧化锌	7.5
硬脂酸	4.0
石蜡	1.0
槽法炭黑	45.0

(8) 挤出胶料焦烧现象的处理

压出完停机后，必须将口模拆除，以便全部清除机身中的存胶，从而防止胶料在机筒残余热量的作用下发生焦烧现象。

如果在挤出过程中发现胶料有胶疙瘩，这就是焦烧现象，遇到这种情况，就必须充分冷却机身。如较早发现焦烧现象严重，则马上停止装料，并卸下机头，排除全部压出胶料，否则会损坏机器。

1.4 冷却

1) 预处理　大型挤出橡胶制品，为了避免收缩过大，应该先经过预处理。预处理的方法是胶坯在进入冷却槽前，经过由大到小的几个圆辊，使其沿长度方向进行预缩。对胎面挤出胶来说预缩率为 5%～10%。

2) 输送　压出坯胶通过输送，一方面完成冷却、收缩，一方面移转到下工序。整个输送线的速度校制为先快后慢，以起到强制收缩的作用。

3) 冷却　挤出半成品刚离开口模时温度较高，有时可达 100℃以上，需要冷却。对挤出胶料进行冷却目的有二：第一是降低挤出制品的温度，增加存放期内的安全性（防止存放时产生自硫），减少焦烧可能；第二是降低挤出制品的热塑和流变性，使形状尽快地稳定下来，确保半成品的断面尺寸，以防热塑性变形。

冷却方法常采用水槽冷却和喷淋冷却，但对断面形状厚度相差较大或较厚的压出物，不宜骤冷，以免冷却程度不一，收缩快慢不同，导致半成品断面的几何尺寸发生变化。

常用冷却方法是使挤出半成品浸入冷却水槽中，冷水槽的长度和宽度以足够容纳挤出制品并使其有效地冷却到25～35℃为准。水槽中的水要不断更换排放，如先用 40℃水冷却，再用 12～15℃的冷水冷却，使胶温降到 20～30℃，经过冷却停放之后便可使用。最理想的水冷装置是水流方向跟半成品压出方向相反，可促进对流，这样既能提高冷却效果，又能减少收缩和变形。

挤出半成品长度收缩、厚度增加的现象，在刚刚离开口模时变化较快，以后逐渐减慢。

为了防粘起见，可以在水槽中定量加入滑石粉，并借助搅拌制成悬浮隔离液，有很好的效果。也有的压出物，先通过滑石粉槽，然后在空气中进行冷却。

经过冷却后的半成品，有些（如胎面）需经定长、裁断、称量等步骤，然后停放。而胶管、胶条等半成品在冷却后可卷在绕盘上停放。

1.5 卷取及停放

(1) 卷取

1) 手工盘接　实心胶条、纯胶管、小口径胶管内外层胶压出等常采用手工盘接。圆盘装在一转台上，盘好的半成品表面要敷粉状隔离剂（滑石粉）。大型中空的压出制品，为了防止凹瘪变形，应在盛放盘中充水。盛放盘放滑石粉也可起到防止变形作用。盘接法的最大问题是直线压出的制品，经过圆盘停放后内外侧曲率不同。如果在设计口型时预先在外侧加开逃胶孔，则压出时就呈弯曲状，可以得到克服。

2) 机械绕盘　利用机械把冷却好的半成品绕取在圆盘上。由于每绕一圈的线速度是由小到大，可采用可控硅控制仪来调节。可控硅控制仪则由操作者随时按水槽中管坯贮存量、压出速度及绕盘线速度加以调节。

(2) 停放

半成品压出后，都要经过一定时间的停放。停放时间的长短应加以控制，最少不能小于 1 h，以允许胶料定形稳定，但最多不得大于 72 h，以防止表面沾污或出现停放变形。另外停放时不得相互挤压。

1.6 压型续胶

挤出机和二辊压延机配套后，可以进行连续压型。在这一联动操作中，挤出机主要是向二辊压延机供料，如图 4.13-2 所示，使胶料结构紧密、消除气泡，而且由于挤出机供料连续化，取消了接头，使胶料的利用率提高，劳动强度降低。胶鞋厂目前在挤出供料方面采用的设备及工艺条件如图 4.13-2 所示。

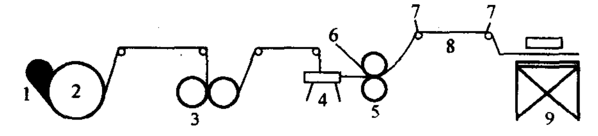


图 4.13-2　胶鞋大底出型示意图

1—胶料；2—回炼；3—热炼出条；4—挤出机；5—二辊压延机；6—堆积胶；7—导辊；8—贮料装置；9—冲切机

类似的供胶操作也已用于胶鞋鞋面和胶球球面的出型，图 4.13-3 为胶球球面出型流水线的示意图。

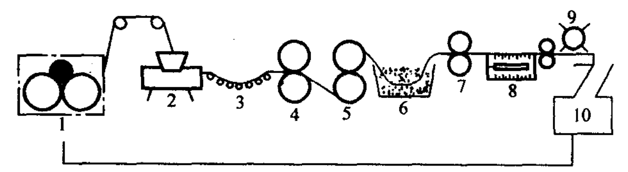


图 4.13-3　胶球球面出型示意图

1—热炼机；2—挤出机；3—辊式传动装置；4—压延机；5—压辊；6—滑石粉槽；7—导辊；8—灯光检验；9—滚刀；10—返回胶

1.7 裁断

有些压出品需要按一定长度或重量进行裁切，例如压出胎面胶经过冷却传送到裁断工作台后，用电刀切断，然后按



照胎面规格，逐一检查。检验项目有长、宽、重量，其中重量用自动称量，凡检验合格的便移送成形工段，不合格的经输送线返回热炼机。

卧式裁断机是轮胎（及其他工艺过程）生产的重点设备之一，它所生产的胶帘布的质量好坏，直接影响轮胎成品的内在质量及原材料消耗。

现在人们所熟悉的裁断方法，不是卷材，而是向裁断装置供料的片材，通过裁断装置的切割部件一圆盘刀片，将片材裁切成条状，然后再缠卷成卷状。这种方法的缺点是每次磨刀或更换四盘刀片时，必须按规定宽度调整裁断装置，这样便降低了生产效率。这些装置不适用于裁断宽度多种的条带，这是因为经常要从一种规格调整到另一种规格，对生产效率有不良影响。

裁断机由以下一些基本部件和零件构成。在导向杆上装有两个活动挡块，其中一个挡块同气缸体相连，另一个同活塞杆相连。活动挡块上设置制动装置及带计量装置的托架。螺纹托穿过活动挡块上的导孔与挡块刚性连接。螺纹托上将入带指示器的螺母，用于在计量装置上确定所要求的裁断宽度。在活动挡块上还安装了带裁刀的气缸；为了保证不同缠卷密度的需裁断布卷的裁断质量，设置能保证改变进刀速度的装置。

轮胎厂的输送线必须是连续的，且可在线裁断橡胶材料。如有可能，无需配备操作人员，且对预成形件的外观没有影响，经常是三班作业。

为保证胶料迅速更换并易于操作，同时又尽可能地需要较少的操作人员，从挤出机供料开始，应该说这些设备已组成了复杂的“半联动生产线”。

裁断装置装有与机电调整油压缸结合一起的线性扫描照相机。该液压缸控制可移动的定中输送带，以便准确地进行中心贴合。当用照相机拍摄和根据 PLC 设定值控制来定位，或根据上述装置进行可能的组合时，亦使用固定的切胶辊，在该辊上，刀片跟着被输送的材料前行。需要时，刀片本身可设计成能进行角度调整。装有各种刀片（辊筒刀片或固定刀片）或甚至装有集成红外加热器的刀夹亦包括在边部裁断装置中。在许多轮胎生产线上，裁断装置与输送设备是连在一起的。

在挤出机头方面，最近研制的裁断装置在机头和接取辊道式输送机之间联成一体。这种装有非传动辊刀的装置通过杠杆系统能越过下面的等候位置到达机头出口高度处。如果压出胶坯需要经常更换，这种装置代替了操作者的手工裁断。大约一秒钟，就能把宽度为 400 mm 的压出胶坯切断。

要裁断以填充纤维或织物补强的材料则需要投入额外的研制费用。这就是为什么要研制带有电机驱动刀片的横向裁断机的原因。在输送过程中，该机被连接到裁断输送带中，并横切。与输送带传动装置连接的联合器在拉出器上转动。而联结器以 60 m/min 的线速度移动裁断滑板。当裁断完成时，不带活塞杆的气缸把装置返回到初始位置。

当加热的横向裁刀被用来裁断较厚的压出半成品时，则有其缺点。转动的裁断装置被用于这样的场合，即在刀片与驱动辊联成一体的输送系统中，刀片不加热量须靠着驱动辊克服较大阻力的地方。辅助机械装置有助于保证干净的裁断。在应用中，这样的装置很适合于片状制品的生产。

1.8 胎面胶的压出工艺

1）胎面胶的挤出　绝大多数胎面胶都用挤出方法制造。其优点主要是胎面胶质量较高，更换胎面的尺寸规格比较容易，劳动生产效率高。

胎面胶的挤出方法，可分为整体挤出和分层挤出两类。

普通结构轮胎胎面胶一般是将三部分制成一个整体，供成形使用。包括胎冠、胎冠基部层和胎侧等三部分。其示意图如图 4.13-4 所示。大型工程轮胎胎面一般分为多条，供成形使用。而子午线结构的轮胎胎面分胎冠（包括基部层）和胎侧两部分，供成形使用。

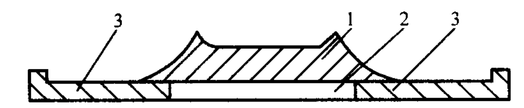


图 4.13-4　胎面断面结构示意图

2）胎面胶的挤出成形工艺　胎面挤出工艺条件：胶料和挤出机各部温度的正确选择，对于胎面的正常压出和胎面胶条的质量好坏是很重要的。供胶温度一般以 45～50℃为好。挤出机各部位的温度控制见表 4.13-4 所示。对全天然橡胶胶料，压出机各部位温度可取低值；对掺有合成橡胶的胶料，各部位温度可取高值。对丁苯橡胶和顺丁橡胶胶料，挤出机各部位温度以机筒 40～60℃、机头 70～80℃、口模 90～100℃为较好。

表 4.13-4　胎面挤出机各部位的温度

部位名称	整体胎面挤出	分层胎面挤出	
		胎冠	胎侧
料筒温度/℃	55	55	55
机头温度/℃	65	75	65
口模温度/℃	85	85	85
螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$	75	50	65

1.9 冷喂料压出工艺

螺杆挤出机用于橡胶加工已有 100 多年的历史。早期的挤出机螺杆较短，且喂料必须经热炼机预热，因此通常将这类挤出机称热喂料挤出机。随着科学技术的发展，出现了螺杆较长、挤出前胶料不必预热直接在室温下喂料的挤出机，该类挤出机称冷喂料挤出机。

采用冷喂料挤出机克服了热喂料挤比机需配用热炼设备，致使劳动力和动力消耗大，质量不稳定的缺点。表现出以下一些优点：①胶料的热历程短，所以压出温度较高不易发生早期硫化；②由于不需热炼工序，减少了质量影响因素，从而压出物更加均匀；③应用范围广，灵活性大，可适用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶等；④冷喂料压出对压力的敏感性小，尽管机头压力增加或口型阻力增大，但压出速率降低不大；⑤冷喂料挤出机的投资和生产费用较低。冷喂料挤出机本身的价格比热喂料挤出机高出 50%，但它不再需要开炼机喂料和其他辅助设备，所以在压出量相同的条件下，利用冷喂料挤出机挤出，所需劳力少，占地少，总的价格便宜。

目前用小规格挤出帆压出的电线、电缆、胶管等产品，已广泛采用冷喂料挤出机，而冷喂料挤出机的其他应用范围也正在日益扩大。

1）冷喂料挤出机　对于热喂料挤出机，因为胶料已经预热，在机筒中不需再产生热量，所以这种挤出机在设计上应使胶料温升保持最小值，其螺杆的作用主要是压实和输送胶料。冷喂料挤出机的螺杆除了压实和输送胶料之外，还必须塑化胶料，因此冷喂料挤出机的螺杆结构与热喂料的不同。

热喂料挤出机螺杆的长径比较小，L/D 为 3～8；冷喂料挤出机的长径比较大，L/D 达 8～17，且螺纹深度较浅。

冷喂料挤出机常用的螺杆结构多为分离型，即主、副螺

纹型结构。它的特点是副螺纹的高度略小于主螺纹，而副螺纹的导程又大于主螺纹，胶料通过副螺纹、螺峰与机筒壁之间的间隙时受到强烈的剪切作用，塑化效果好，生产能力大，但胶料摩擦生热较大。冷喂料挤出机机筒外露面积大，螺纹深度较浅，所以其表面温度易控制，有利于胶料温度的热交换。另外，使用冷喂料挤出机，由于不需要预热炼，相对来说胶料从室温到口模挤出的时间短，即使压出温度较高也不会发生焦烧。

冷喂料挤出机的机身较热喂料的长，且在机身尾部加装有一般挤出机所没有的加料辊、它的位置在装料口之下。加料辊的尾部有一联动齿轮，与主轴的附属驱动齿轮啮合，直接由螺杆轴带动。当加料辊运转时，一方面因它与螺杆摩擦而生热，使冷胶料通过时变成热胶料，另一方面因它与螺杆保持一定的速比，能使胶条呈匀速地进人螺杆，保证压出物均匀。

冷喂料挤出机与热喂料挤出机相比，其螺纹深度较浅，螺杆较长，为了达到降低胶料黏度的目的，必须使胶料具有足够的能量和停滞时间，所以挤出机所需能量大，因此，对同规格的挤出机，冷喂料挤出机需配有较大的驱动设备相传动装置。

2）冷喂料的压出工艺操作　在加料前，机身与机头通蒸汽加热，并开快转速，以使各部位的温度普遍升到120℃，然后开放冷却水，在两分钟内使温度骤降到如下的标准：机头为65℃，机身为60℃，装料口为55℃，此时方可加料。如压出合成橡胶胶料时，加料后可不通蒸汽，但要一直开放冷却水。如为天然橡胶胶料时，挤出机各部位的温度应掌握得高一些。

冷喂料压出单位时间的产量大致与热喂料压出相同，且与螺杆转速成正比。

2　压出过程中的质量问题及解决措施

挤出工艺过程中常会出现很多质量问题，如半成品表面不光滑、焦烧、起泡或海绵厚薄不均、条痕裂口、半成品规格不准确等，表4.13-5列举了质量问题的起因和解决办法。

表4.13-5　挤出工艺质量问题及解决办法

质量问题	原　因	解决方法
半成品表面不光滑	1）机头温度低 2）局部焦烧 3）牵引速度小于挤出速度 4）胶料预热不均匀或返回胶未塑炼均匀 5）挤出速度过快	1）提高机头温度 2）调整机筒温度 3）提高牵引速度 4）延长热炼时间 5）调整螺杆转速
焦烧	1）胶料配合不当，焦烧时间过短 2）机头温度过高 3）流胶口过小 4）积胶及死角 5）螺杆冷却不足	1）调整配方 2）降低机头温度 3）加开流胶口 4）消除积胶或调整口模锥度 5）加强螺杆冷却
气泡与海绵	1）挤出速度太快 2）原料中水分、挥发物过多 3）热炼时带人空气 4）机头温度过高 5）多层胎面黏合不牢 6）供料不足	1）降低挤出速度 2）加强原材料干燥 3）改进热炼操作 4）降低机头温度 5）加大压辊压力 6）增大供胶量
条痕裂口	1）存在杂质 2）口模或芯模表面粗糙 3）热炼不足	1）松开口模，排出杂质 2）修理口模或芯模 3）适当加强热炼强度
半成品规格不准确	1）宽度和直径符合要求，但厚度不合格 2）厚度符合要求，但宽度不合格 3）宽厚均不合格 4）厚度不对称	1）调整机头、料筒温度 2）调节牵引速度 3）调整牵引速度 4）调整口模或芯模
厚薄不均匀	芯模偏位	调整芯模

3　应用实例

3.1　热塑性弹性体的挤出成形

许多用作冷喂料的挤出机都能对热塑性弹性体进行挤出加工。如有必要，也可以对挤出机做小小的改动，这些改动一般是增加挤出加工设备的温度范围的上限，这也可以进一步提高挤出机对热塑性弹性体熔体的剪切作用。

用于热塑性弹性体挤出加工的挤出机，应该具有下列这些功能：①对热塑性弹性体粒料有剪切、熔融、塑化、均化等作用；②有足够的耐温量程；③具有均匀地向口模定量供给完全塑化的熔体的能力；④能产生足够的背压，避免制品出现多孔现象；⑤冷却装置应有足够的冷却能力，能使热塑性弹性体熔体迅速冷却，以避免变形和多孔性。

在室温下，热塑性弹性体以较硬且有一定弹性的非结合的颗粒形式出现，挤出过程中，其下料比一般热塑性塑料困



难，一般需配备专用的下料装置。在挤出过程中，挤出机的机筒越长（长径比 L/D 为 20∶1 或更大），则提供更均匀的熔体和质量更佳的压出物。任何增加混炼或剪切作用的设备，如混炼销钉、混炼浮动销、混炼屏障元件等，都将改善热塑性弹性体压出性能，并拓宽加工范围。

以下列出了加工热塑性弹性体的最佳挤出条件和建议的挤出操作程序。

（1）最佳挤出条件

1）最小长径比 $L/D=20:1$。

2）机筒、机头和口模用电或油加热。

3）屏障型螺杆或 Maddoch 混炼器件。

4）流线型滤胶板。

5）喷水带式牵引。

（2）建议的挤出操作程序

1）清洁机台。

2）移去机头和塞子。

3）预热机筒，温度如下：

加料段 160～171℃

塑化段 154～166℃

计量段 149～160℃

模头接套 138～166℃

口模 149～177℃

熔体温度 160～171℃

热塑性弹性体的挤出制品种类很多，主要有：

1）管状挤出成形制品　管状成品包括单纯管、双层共挤出管和电线的包覆制品等几类。单纯管包括食品用管子、印刷胶辊等。多层共挤出的管子以汽车用燃油输送管线为代表，这种管子的内层要求耐汽油、渗透性低，可采用聚酰胺，而外层要求耐热、耐候且阻燃，可采用热塑性弹性体阻燃共混物。

2）异形材挤出制品　由于热塑性弹性体成品的形状稳定性优异，挤出后的成形收缩率小，可用于挤出各种剖面形状复杂的产品。如挤出水发泡成形制品。该工艺在不使用有害化学药品的情况下进行热塑性弹性体挤出发泡，能够生产出密度低至 0.2 g/cm³ 的挤出型材。与海绵橡胶成形相比，具有工艺简单（消除了硫化周期）、加工废料可回收、产品的色彩和设计灵活、生产过程对环境影响小等优点。日本汽车公司于 1995 年初次采用这种方法生产出汽车发动机罩。

3.2　热塑性弹性体的中空吹塑成形

中空成形是树脂特有的成形方法，一般的硫化橡胶成形不能应用（热固性橡胶只能采用注压成形或过时的传递模压技术制造空心制品），而热塑性弹性体材料可采用这种方法。热塑性弹性体材料制造出来的中空制品具有橡胶制品所广泛要求的使用性能。

热固性橡胶在成形中空制品时遇到一定的困难。对于热固性橡胶成形中空制品，当制品在成形和硫化时，模芯常常要占据“中空”的空间。硫化后，在不损坏制品的条件下，必须采取一些措施才能把制品从模芯上拿下来，尽管使用了可拆卸或可以毁坏的模芯，但在大多数应用中，还是使用硬芯，这些硬芯必须经过硫化橡胶制品上的一个开口才能拿出来。这对于一个完整的制品而言是十分尴尬的。因此，由于需要取出模芯，至少对比较复杂的空心橡胶制品来说，产品的设计受到很大限制。同时，这种制品的设计也限制了橡胶胶料的选择，因为制造中空制品的胶料必须具有足够高的伸长率，使制品扩张到足以拿出模芯的尺寸而不撕裂制品。而且，在尽可能短的模压操作中，当橡胶制品还热的时候，要拿出芯子就显得特别困难。另一方面，伸长率低的胶料会导致产生大量的不能回收的废胶，即使伸长率高的胶料，在脱模时也会使一部分制品撕裂。除了模芯问题外，常用来制造小型和中型空心橡胶制品的传递模压法本身也有局限性，如劳动强度大，耗能高及生产效率低。模具存在多件组装，以及三维相互搭接的麻烦。

热塑性弹性体的吹塑成形不仅消除了有关取出模芯的一切问题，而且吹塑成形解决了与传递模压法相关的大多数问题。同时，除了相对较低的成本外，吹塑成形比传递模压更容易控制和更具灵活性。更精确的尺寸控制使成形工能比较容易地达到高性能应用的要求标准。所以，热塑性弹性体的吹塑成形已经在许多领域内得到了较为广泛的应用。如汽车用齿条和齿轮护罩，用热塑性弹性体替代氯丁橡胶，采用中空成形方法可使该部件的成本降低 30%～40%，且可轻量化，制品性能也有所改善；用于汽车净化的空气通风管，采用三维交换吹塑成形技术能够一边切断热塑性弹性体和聚丙烯，一边吹气挤出（管子的两端采用热塑性弹性体以提高密封性）。以往由几个工件组合使用的部件可用一个工件代替，可大幅度缩减组合工序。此外，中空成形技术也在以一般吹气挤出为基础进行技术革新，开发成形精度良好的注射吹气成形、模压吹气成形等新技术。

热塑性弹性体吹塑成形的基本过程是：将热塑性弹性体粒料喂入热压出机的进料斗，挤出机（或注射机）将热塑性弹性体粒料软化，并由螺杆提供剪切作用以达到压出黏度的需要。空管半成品必须具有一定的熔体强度以保持其形状，同时，在压缩空气压力作用下，半成品快速膨胀紧贴模具不致破裂。当热塑性弹性体不再受剪切作用时，它的黏度迅速增大而形成部分硫化制品。因此，当剪切作用降低或取消时，热塑性弹性体半成品基本上固化，而与温度关系不大。在自身重量的作用下，热塑性弹性体必须避免垂掉的倾向。半成品壁厚的均匀性很好。吹塑比率（制品尺寸与原来未吹塑半成品尺寸的比率）达到 3∶1 时，应保证制品不会破裂。

（1）吹塑用热塑性弹性体的流变特性

吹塑用热塑性弹性体没有结晶熔点，如大多数热固橡胶一样，是无定形的，在没有剪切作用下，它不会随着温度升高而流动。在剪切作用下，热塑性弹性体表现出假塑性流变特性，如图 4.13-5 所示。热塑性弹性体的黏度对融化温度很不敏感，黏度相对剪切速度的关系如图 4.13-6 所示。

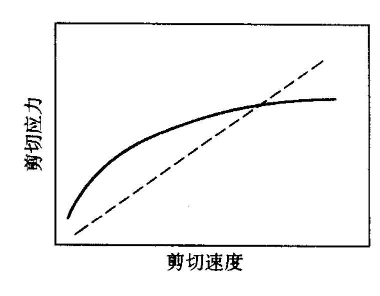


图 4.13-5　牛顿流动曲线和热塑性弹性体材料流动曲线

虚线—牛顿流体流动曲线；实线—热塑性弹性体流动曲线

（2）挤出吹塑方式

1）连续压出　连续挤出吹塑可采用一台连续操作的普通挤出机、空气压缩机和吹塑模具。其工艺过程为：挤出半成品垂直地通过一个直角口型，当达到制品所需要的长度时，进入一个可移动的模具，如图 4.13-7 所示。半成品进入模具后，立即被压缩空气膨胀，紧贴在冷模具的内壁上。

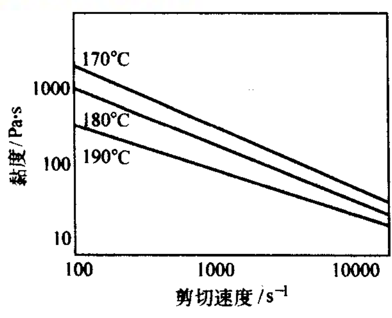


图 4.13-6　剪切速度和温度对热塑性弹性体黏度的影响

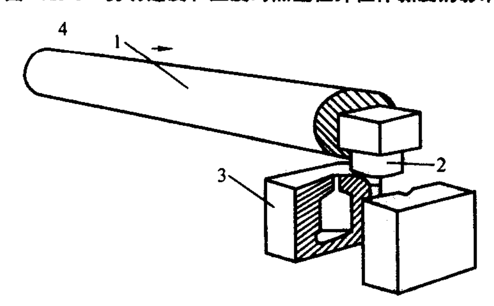


图 4.13-7　热塑性弹性体挤出吹塑成形－连续挤出
（吹塑，冷却和脱模）
1—压出机；2—半成品机头；3—模具

所采用的吹塑压力决定着制品的尺寸和半成品的壁厚。典型的吹塑压力范围为 0.21～0.69 MPa。然后将冷却的制品从模具中脱模，模具就可接受下一个半成品。为了在半成品刚好达到适当的长度时能将上次制品从模具中取出并准备好下次操作，必须确定压出机的螺杆速度和半成品的压出速率。

2）间歇挤出　间歇挤出可采用一台往复式螺杆机或普通压出机、空气压缩机和吹塑模具。其工艺过程为：将热塑性弹性体粒料塑化，并把塑化的熔料送进缩回的往复式螺杆机机筒的前部或蓄力器中。在以上两种情况下，当积蓄了定量的塑化熔物时，通过口模挤出塑化熔物形成坯料。挤出是靠向前运动的往复式螺杆或蓄力器头部设置的柱塞，或者在一台平行柱塞压出机中完成的。接着合上注入坯料的模具；注入空气膨胀使坯料紧贴模具内腔；制品冷却定型，开模取出制品。

但是，间歇吹塑方式对热塑性弹性体中空制品的成形并不太理想。因为当挤出的剪切作用处于间歇状态时，就会引起热塑性弹性体黏度增加。为了避免系统中留下死角，对那些制品中可能滞留并裂解的部位就需要精心设计。而完全的流水操作系统就可以避免这些问题。

（3）热塑性弹性体挤出吹塑成形的工艺条件控制

挤出机的长径比一般在 15∶1 至 30∶1 之间，最好为 20∶1。为了获得所需要的剪切作用，螺杆的一部分应有多个螺纹，螺纹深度不要超过 2.5 mm。任何提高混合和剪切作用的设计，如销钉、浮动销、屏障和栅栏等，都会改进塑化，有利于制备均匀，混合良好的熔化热塑性弹性体熔料。螺杆压缩比应为 2.5～3.5。螺杆应保持适当的速度，太高的剪切力会引起聚合物过热。在熔料挤出过程中，应使用合适的螺杆并增加螺杆速度时，会引起熔化温度的升高。应调整机筒温度，以保持所需要的熔化温度。“递减”式机筒温度控制很适合 MPR 半成品的压出。因此，压出机机筒部分的温度设定在喂料口端较高，并呈梯度递减直至压出机机头。压缩空气压力范围为 0.34～0.69 MPa。为了保持混合好的熔化物进入挤出机，机头应具有合理的小容积，光滑连续的曲面和单独的温度控制。大容积机头或没有光滑曲面的机头会造成材料滞留和聚合物性能的下降。根据热塑性弹性体品种不同，模具可以适当加热。但如果模具温度过高，虽然可以提高表面光洁度，但冷却效率较低，成形周期较长，收缩率较大，因此必须依据对制品综合性能的要求，选择合理的模具温度。

热塑性弹性体挤出吹塑时，建议采用的温度设定范围如表 4.13-6 所示。

表 4.13-6　热塑性弹性体挤出吹塑成形建议采用的温度设定范围

区域	温度范围/℃
加料口	160～171
塑化段	154～166
计量段	149～160
机头	133～166
口模	149～177

编写：杨　其（四川大学）

第14章 压铸成形

1 操作规程

压铸操作人员必须检查压铸机的各项技术指标和安全装置是否到位。具体做法是将压铸机的机动系统上升到最大位置（极限位置），之后，从压铸机装卸台上取出支撑垫，然后接通压铸机压铸室的加热装置。当压铸室加热到规定时间之后，把热炼机按一定直径和长度准备好的胶料卷装入压铸室。胶料卷的直径和长度取决于压铸室的大小。

压铸机内应装入热炼很好的新配置的胶料。

压铸室的装料可以按以下方式进行：首先把带有压铸室的机动横梁下降到下端的位置，即下降到压铸机的装卸台上。然后将胶卷装入在下降的压铸室内并把带有压铸室的机动横梁上升到支撑为止。

压铸机可以从一边，也可以从两边进行模具填充。这时压铸操作人员则站在压铸机装有控制仪表盘的一面，并从这一边供应压铸机模具胶料。

在压铸机的两边进行操作时，辅助人员站在压铸机的对面并从对面供应模具胶料和定时向压铸室内加入胶料。

用往复装卸台把模具送到压铸机中进行填铸胶料并在模具铸胶后从压铸机上卸出。往复装卸台上有两个放置模具的地方，操作时，从装卸台的这一端或另一端交替上升到压铸室的下方。当装卸台的这一端进行填充胶料时，另一端则进行卸模工作等。这样压铸人员和辅助人员在往复装卸台上交互进行模具的压铸和卸模的操作。

胶料续模时，把待铸胶料的模具放到压铸机的机动往复台上，并使其与往复台的同心旋槽对准中心。之后，用机械方法将模具送到压铸室的下面，压铸操作人员即将低压液体输入主液压缸，使压杆压紧压铸室内的胶料和使压铸室压紧模具。在模具被压紧和压力表指示出主液压缸的压力为1.8～2 MPa大气压后，就将高压液体输入主液压缸，以迅速升高压力，此时，胶料在增加着的液体压力的作用下，通过浇口从压铸室流出并流入模具型腔内，以填满模具。

然后，把主液压缸内的液体排除一部分，处于恒压作用下的往复液压缸和支撑缸就将压铸机的机动系统向上升起，松开模具并立即把模具从压铸机上取下，同时把新的模具送到压铸室下面，然后压铸人员再输入低压和高压工作液体，进行下一次模具的铸胶工作。

对胶料填铸模具完成后，应该进行以下两个方面的检查：一是对有检查孔的模具进行检查，根据孔内是否出现胶料来检查；另一种是对无检查孔的模具进行检查，如组合式模具，则根据压力表来检查，当压力表达到最大液压时就停止填铸胶料入模具。

当模具填铸完毕并将模具从压铸室底下取出后，就可以从往复卸台上将模具取下，放上下一个需要填铸胶料的模具，压铸作业周而复始的进行下去，直到压铸室内的胶料全部用完。

然后，将操作手柄放在使主液压缸内的液体全部排除的位置上，再把下一个准备好的坯料装入压铸室。由此，压铸机所有的可机动系统上升到上部极限位置，然后用第二个操纵手柄将带有压铸室的可动横梁下降到压铸机的装卸台上，并依次将坯料胶卷放到压铸室内。并将压铸室向上升起，并使压铸机作好下次压铸的准备。装入压铸室内的一个胶卷根据模具型腔大小，能填铸几个模具。

2 工艺条件控制

橡胶的压铸工艺，包括硫化的全部工序，对所有制品都是适用的，而且基本是没有改变的。不同的是修饰操作，由于制品种类的不同，可以采用不同形式的修饰过程。图4.14-1为压铸制品生产的工艺流程图，表4.14-1为所需的工艺设备。

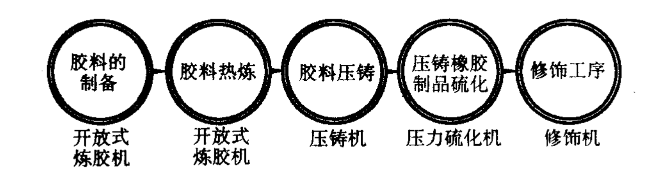


图4.14-1 压铸制品生产工艺流程图

表4.14-1 压铸制品生产用的装备和工具

基本工序	主要装备	附属设备和工具
胶料的热炼和制备压铸用的胶坯	1 000 mm光面滚炼胶机、恒温器预热板	切刀、秤、砝码、铁棒
附属设备和模具的准备	预热板	模具、压铸机头、过渡垫圈、切刀、专门托架、凿具
胶料的压铸	100 t或300 t压铸机	
硫化	硫化机、硫化罐、连续硫化机	凿具、金属刷、电动吊车
拆卸模具、取出制品	模具拆卸机	
修饰作业	车床、修剪机、工作台	刀、剪刀、砂轮

胶料用普通的方法在准备车间按规定的工艺流程在标准的设备上（开炼机或密炼机）制备。然后将块状或片状用普通的胶料用运输设备送到压铸车间的仓库。按规定的程序验收胶料、入库。

根据需要，胶料由车间仓库送到炼胶机作压铸前的热炼。胶料的热炼可在1 000 mm的光面滚炼机上进行。将重20～25 kg的胶料在塑炼机上热炼6 min。热炼后将胶片卷成一定直径的胶卷从炼胶机上取下，此胶卷以后按需要的长度切成块状。之后将胶坯送往压铸机。将胶料坯的直径控制在略小于压铸机压铸室的直径，而长度稍大于压铸室的深度。

胶料的热炼温度一般控制在90～100℃。炼胶机的温度、捏炼时间以及胶坯的尺寸均按制造相应制品的工艺决定。

模具铸压填胶的操作时间取决于模具的容积大小，包括装模、开动压铸机和由压铸机取出模具的时间总和。一般需要10～60 s。具体时间分配如下：



压铸机装模	10 s
胶料填充模具	10 s
压铸机卸模	5 s
压铸室加填胶料	5 s
合计	30 s

模具在铸填胶料后，送去硫化。硫化设备可根据压制品的种类和模具的结构选用。在各种硫化设备中硫化制品都是根据制品工艺的条件具体而定的。硫化后模具输送到安装有相应机器的工段进行拆卸模具。

拆卸模具时，从模具内取出硫化制品，并送往修饰工序。而模具中残留的胶料应该被及时清理干净，并涂上涂料，装配好以后再送往压铸机铸填胶料。拆卸模具是在专门的工作台上进行的。在工作台下部有剔选运输带，以便从操作部位取出硫化制品，并输送到修饰工序。对于大型制品拆卸机拆模具的平均时间一般为 20 s。

从模具中取出制品后要经过工序间检查，即根据技术要求来检查外观和挑出次品和废品。

凡符合技术要求的制品，可送往修饰工序进行修边和旋光。制品上压铸的残余边的修正一般采用刀以手工方式进行。修边和打光端面到规定的尺寸一般在车床上进行。之后，再用金刚砂纸进行清理。对于有些制品，用修剪机修边或用手工修边。

制品在修饰后，根据技术条件，对其外观、尺寸和力学性能等方面的质量进行检验，最后将制品成批地送去包装。

对于带有金属嵌件的橡胶制品，其橡胶与金属嵌件的结合是在硫化过程中进行的。橡胶制品用金属嵌件一般是用低碳钢制成，有时也运用合金钢、有色金属和铸铁制成金属嵌件。普通成分的橡胶不能直接与钢嵌件表面相结合，因此在金属表面涂上一层专用的中间涂层是必要的。这样，能提高金属嵌件与橡胶之间的结合力。在使用的涂层中，最常用的是镀黄铜的配件和在配件上涂上特殊成分的胶浆。目前较为通用的是用电镀法，在钢和铸铁的配件上镀上黄铜。镀黄铜能使橡胶在一定的黄铜成分下和金属嵌件紧密结合在一起。此法虽然优点很多，但繁重而费力，同时由于使用了氰化合物作为电解质，对操作人员十分有害。还有一种无氰化物镀黄铜法，正逐渐应用起来。

镀铜的过程一般由下列工序组成：配件的准备（脱脂、腐蚀表面），在金属表面上镀黄铜层，镀铜配件的洗涤和干燥，配件的涂浆、干燥和检查。如果已镀黄铜的配件送往压铸机制造零件之前不久，则可省去涂浆和随后的干燥工序。

编写：杨　其（四川大学）

第15章 模 压 成 形

1 操作过程

用模压成形法生产橡胶制品的工艺程序如图4.15-1。在用模压成形法生产橡胶制品的工艺程序包括纯橡胶制品、橡胶金属制品、橡胶夹布制品和包覆氟塑料薄膜的橡胶制品的生产工艺程序。

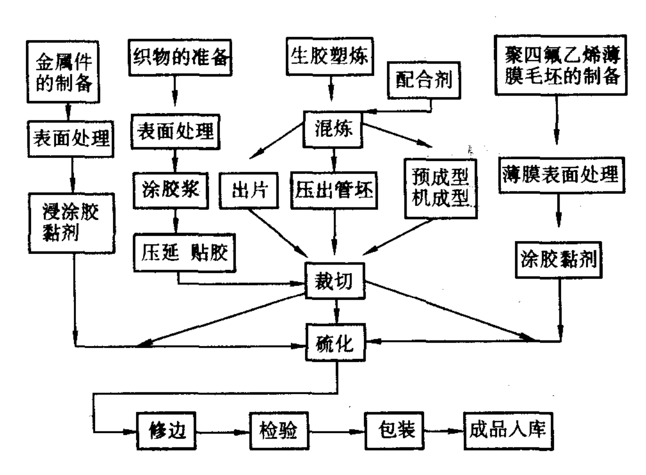


图4.15-1 模压成形法生产橡胶制品的工艺程序

橡胶模压制品在硫化前的准备工作对于纯橡胶制品而言，主要为胶料半成品的准备即工艺程序中所示的出片、压出管准备、织物的表面处理，涂胶浆、胶布贴合和用压强机贴胶料等，生产包覆氟塑料薄膜的橡胶制品在硫化前则需进行聚四氟乙烯薄膜毛坯的准备、薄膜的表面处理等工作。接着是嵌件的安放，这时注意放好，避免损害制品和模具，以及避免损害你自己。并且根据不同情况，使用不同的加料方式。压制过程主要是橡胶的硫化过程。硫化完成后，将脱出制品，一般使用脱模架或脱模板，压力要小，否则会损坏制品和模具。清理模具时必须使用铜刀、铜棍等。

2 工艺条件控制

2.1 压缩模塑工艺条件的设定

工艺条件设定的过程一般是：首先，工艺制定人员必须了解橡胶原料品种（性能参数等）、配方，压制设备的规格、形式以及特点，压制模具（形式，材料，加热方式）等情况；第二，初步设定工艺流程及参数；第三，上机实验；第四，根据上机实验的结果，对工艺流程和参数进行修正，直到制品质量符合要求为止。

2.2 压缩模塑工艺条件控制

橡胶压制成形的工艺条件控制主要包括压制（硫化）过程中温度、时间和压力等方面的控制。

1）压制时间　首先，应该根据橡胶品种以及配方的变化，计算出各橡胶制品硫化的正硫化时间（在硫化过程中，硫化胶的各项物理机械性能分别达到或接近最佳点，或者就总的说来在它们之间取得了最佳的综合平衡，此种硫化程度即称为正硫化或称为最宜硫化、最优硫化。在一定温度下达到正硫化所需要的硫化时间称为正硫化时间），以此为标准对橡胶制品硫化时间进行确定。

硫化时间不宜过长，否则会引起制品过硫或焦烧，也不应时间过短，否则会使制品硫化不完全，影响制品的质量。

2）压制温度　在确定压制温度时，同样需要结合正硫化时间所得到的正硫化条件进行。压制温度不能过高，否则会引起制品自硫和焦烧，而且还会使固化时间迅速缩短，充模困难，甚至充不满模。同时，还会使制品表面固化过快，水分、挥发分跑不出来，影响力学、电学性能，也极大影响其表观质量。当然，压制温度也不能太低，否则会降低胶料的流动性、硫化时间以及使成形周期增长，生产效率降低。

3）压制压力　增大压制压力可以使胶料的流动性增加、收缩率降低、密度增大，制品性能提高。如果硫化压力过小，则会使橡胶制品出现气孔增加、收缩率增大，密度降低，力学性能和外观质量下降等现象；但是如果硫化压力过大，会使压制设备、能量消耗增大，压机、模具寿命缩短。

编写：杨　其（四川大学）



第16章　注压成形

1　成形工艺

1.1　基本工艺

硫化橡胶胶料的注射模压是将较简单的成形工艺和模压工艺组合成使进料和模制为一体的系统。这个工艺最基本的组成部分与压缩模压相似。

注射模压是把传递模压和预成形设备组合成一体。在这种传递模压系统中；柱塞式或螺杆式挤出机用于将橡胶加工成胶坯。胶坯的体积等于在压力下填充到流道中继而传递到模腔中的橡胶体积。在一台注射模压机中，挤出机、贮槽和模具被连接在一起。

挤出机的结构应使其活塞或往复螺杆在压力下能精确地将胶料填入分流道和模腔。当胶料在模具中硫化的同时，已为下一个注射周期准备好了新的胶料。通过连续喂料给注射挤出机，可以不间断地进行注射模压循环。注射模压机通常设计成自动抛出已硫化的产品和自动将胶料注入注射挤出机，以便将操作者的相互影响减至最小。如果零件被不适当硫化或在注射前橡胶已硫化则会中断操作过程。不适当的硫化包括模具未填满、过量溢边、已硫化零件有气泡、零件硫化不足、过硫化等。注射模压条件的变化或胶料的变化也可能引起注射模压过程中断。

1.1.1　温度

橡胶注射是一个瞬态不稳定导热过程，但因硫化时间较长，表面温度恒定后，即可简化为二维稳态导热。

采用注射硫化成形的主要特点在于高温快速硫化，这样比模压成形大大地缩短硫化时间。

为提高胶料的流动性，胶料在料筒塑化过程中必须要有一定的预塑温度。预塑温度的选择一般以胶料不焦烧温度的安全范围内尽量提高，预塑温度对注射时间和硫化时间都有直接的影响。

（1）料温及影响因素

注射成形中，料温十分重要。影响机筒中料温的因素很多，主要有螺杆转速、背压大小、胶料性质、螺杆结构等。

1）螺杆转速及背压　转速与温度的关系，可用下式计算

$$T_{胶} = T_{筒} + \alpha n \qquad (4.16\text{-}1)$$

式中，$T_{胶}$ 为胶料温度，$T_{筒}$ 为机筒温度，n 为螺杆转速，α 为经验常数。

该式对天然、丁腈、氯丁等胶料均可适用，温度随转速增加而直线上升，直线的斜率即为 α 值。

为了保证胶料的塑化效果，排除气泡并使出胶稳定，在塑化过程中需要有一定的背压。背压大小，直接影响升温的高低。当有背压存在时，胶料温度可近似地用下式计算

$$T_{胶} = T_{筒} + \alpha n + \beta \Delta P \qquad (4.16\text{-}2)$$

式中，ΔP 为背压大小，β 为经验常数。

图4.16-1为背压大小对胶料温度的影响。

表4.16-1中列入了一些胶料 α、β 参数的经验数据。

2）胶料性质　在胶料性质对温室的影响中，首先是生胶品种和填充剂。一般说来，分子间作用力大的刚性链橡胶如丁腈、氯丁等品种，内耗大，生热量也大，而分子链柔性高的天然、顺丁、硅橡胶等则生热少。至于填充剂，凡粒子细、补强性能好的活性填料如超耐磨炭黑等，生热量都很大；加入非活性填料对生热影响很小，而塑化剂则可以降低生热量。

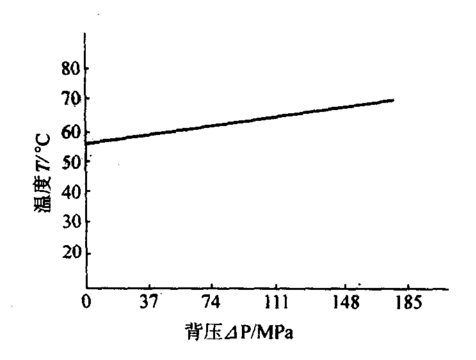


图4.16-1　背压大小对胶料温度的影响

表4.16-1　各种胶料的 α、β 值

胶料品种	不同机身温度下的 α 值			平均值	
	50℃	70℃	90℃	α	β
天然胶	0.1	0.1	0.07	0.1	0.07
丁腈胶-40	0.34	0.29	0.32	0.30	0.1
丁腈胶-18＋氯丁胶	0.29	0.20	0.223	0.23	0.1

3）螺杆结构　单头、双头和复合型三种螺纹的螺杆进行对比，发现双头螺杆升温很快，复合螺纹的螺杆升温最慢，而单头螺杆介于两者之间。不过需要指出，三种螺杆在螺槽不同深度处和在长度方向上的温度分布也是不相同的。根据这种温度分布图形，可以得到下列结论：高黏度、易焦烧的胶料，宜用复合型螺杆，但其压缩比不要太大（1.1～1.3），槽深取 $0.25D$；工艺性能较好的胶料可用槽深较小（$0.1D$）的单头螺杆。双头螺纹的螺杆仅在大直径，高产率的设备中才予以考虑，当直径小于90 mm时，最好不用双头螺纹的螺杆；不能保证胶料在螺杆中停留时间的螺杆结构，容易引起局部焦烧，因而不宜采用。

（2）经喷嘴后的胶料温度

胶料通过喷嘴后的升温程度与喷嘴结构（包括入口斜度和孔径大小）及胶料组成有关。

三种胶料的试验研究结果表明，当喷嘴锥形部位的斜度为30°～75°时胶料温度上升最快，此时力损失也小。

在一定条件下，当喷嘴孔径减小时，胶料温度上升，注射时间增加，硫化时间缩短，如图4.16-2所示。当孔径小于2 mm时，喷嘴大小对温度实影响不大。曲线变比较为平坦，而太大（大于6 mm）影响也不大，所以一般取2～6 mm为佳。表4.16-2为丁腈-18和氯丁胶料通过喷嘴后的升温数据。

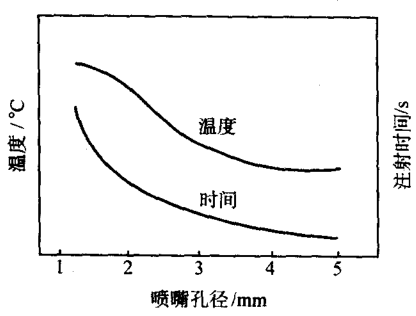


图4.16-2　喷嘴大小对温度和注射时间的影响



表 4.16-2 丁腈-18 加氯丁的胶料通过喷嘴后的升温数据

喷嘴直径（入口角60℃）/mm	2	4	6
胶料温度/℃	130	120	110

喷嘴直径有时仅差零点几毫米就会得到不同的结果。例如，试验表明，当用直径 3.2 mm 的喷嘴注射某胶料时会引起焦烧，而改用 4 mm 的喷嘴，直径仅差 0.8 mm，则不产生产焦烧现象。

胶料种类不同，通过喷嘴后升温情况也不相同。图 4.16-3 表明各种胶料经喷嘴射出温度上升的情况。各种橡胶胶料的平均升温如表 4.16-3 所示。

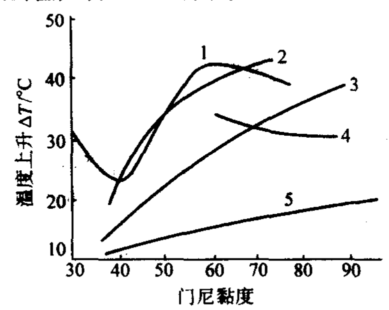


图 4.16-3 各种胶料经喷嘴后温度升高与门尼黏度的关系
1—天然胶；2—丁苯胶（1 300）；3—丁苯胶（1 712）；
4—丁基胶；5—异戊胶

表 4.16-3 各种橡胶胶料经喷嘴后的平均升温

胶种	异戊胶	硅橡胶	氯丁胶	充油丁苯胶	丁基胶	天然胶	低温丁苯胶	丁腈胶
升温/℃	10	18	23	25	26	35		63～80

1.1.2 压力

注压压力对胶料充模起着决定性作用。注压压力的大小取决于胶料的性质、注射机的类型、模具的结构以及注射工艺条件的选择等。所以其值很难明确规定。这里我们从注射压力对胶料充模过程的影响来进行讨论。

按非牛顿液体的流动规律，橡胶的表观黏度随压力和剪切速率的增加而降低。所以增加注射压力可以提高胶料的流动性，缩短注射时间。由于提高压力可使胶料温度上升，因而硫化周期也大大缩短。从防焦的观点而言，提高压力也有利于防止焦烧，因为压力虽然提高了胶料的温度，但它缩短了胶料在注射机中的停留时间，因而减少了焦烧的危险性。所以原则上说，注射压力应在许可压力范围内选用较大的数值。

图 4.16-4 表明注射压力对注射温度和时间的影响。图 4.16-5 是乙丙胶、聚异戊二烯橡胶和丁苯胶注射压力对注射时间的影响。由图可见，压力开始增高时，胶料流动性大大增加，注射时间急剧降低，当注射压力达到一定值后，注射时间不再缩短。由此我们可以得到以下三点结论：①如果注射压力不足，注射时间大大增加。注射困难，生产效率显著下降。一般而言橡胶注射要求在较高的注射压力下进行，具体多大需根据该胶料的流变曲线确定。②在压力不足时，微小的压力波动就会引起注射时间、胶料温度等工艺参数的变化，造成产品质量的波动，而在较高的注射压力下产品质量比较稳定。③过高的注射压力并不能缩短注射时间，图中曲线已进入稳定状态。接近水平，对提高生产效率不再显示什么效果，反而增加了设备的负荷，因此此时无论是注射部件，锁模机构或液压系统都需相应增大和加固。过高的注射压力还会造成卸模困难、溢边太厚等弊病。

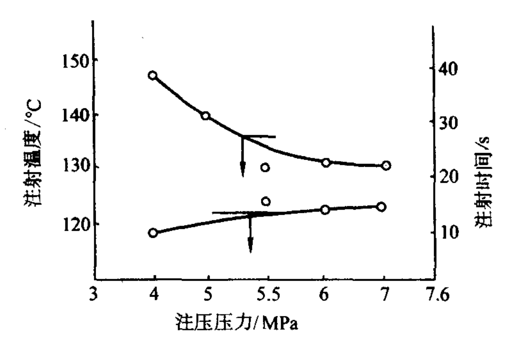


图 4.16-4 注压压力对注压时间和注压温度的影响

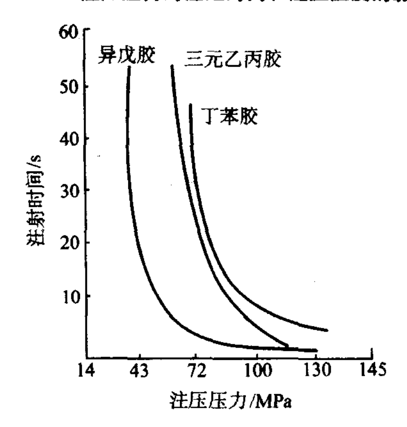


图 4.16-5 三种橡胶的注压压力对注压时间的影响

1.1.3 时间

完成一次成形过程所需的时间称为成形周期或总周期，用 $T_{总}$ 表示，它是硫化时间 $t_{硫}$ 和动作时间 $t_{动}$ 的总和

$$T_{总} = t_{硫} + t_{动}$$

其中，硫化时间的确定是以“正硫化时间”为准。从硫化反应动力学可知，所谓“正硫化”应该是指胶料达到最大交联密度时的硫化状态。所以，“正硫化时间’是指达到最大交联密度时所需要的时间。显然，由交联密度来确定正硫化是比较合理的，这已成为现代各种硫化测量技术的理论基础。为了与习惯上的工艺正硫化相区别，可称之为理论正硫化。

在工业生产中，正硫化时间通常是以抗张强度到达最高点略前的时间为准，或取定伸曲线迅速下降的那个转折点，也有取抗张积最高值的。当然，具体还得看产品的要求，例如对某些受撕裂机会比较多的产品来说，应考虑抗撕强度的最高值。也有从综合平衡角度考虑的加权平均时间，如式(4.16-3) 所示

$$正硫化时间 = (4T + 2S + M + H)/8 \qquad (4.16\text{-}3)$$

式中，T 为抗张强度最高值对应的时间；S 为压缩变形率最低值对应的时间；M 为定伸强度最高值对应的时间；H 为硬度最高值对应的时间。

另一种确定正硫化时间的方法是等效硫化时间法。等效硫化时间也可用来确定厚制品的工程正硫化时间，即将制品的硫化效应换算为胶料试片的等效硫化时间 τ_E，检验它是否达正硫化。换算公式如 (4.16-4) 所示

$$\tau_E = \frac{E}{I_t} \qquad (4.16\text{-}4)$$

式中，τ_E 为试片的等效硫化时间；E 为制品的硫化效应；I_t 为试片在 t 温度的硫化强度。

计算出 τ_E 便可直接与由试片测出的正硫化时间比较。只要 τ_E 落在试片的最小和最大正硫化时间范围内，就说明制品已达正硫化。



而动作时间包括开模、顶出制品、合模等时间。

1.1.4 胶料的注射能力

用于模压的某些胶料，可以不必改变配方直接用于注射，但是从各方面的参数来看，远不能说是最佳的，而且经济效果也比较差，因此必须事先测定胶料性能是否适合于注射。

一般若要预先估计一下该胶料是否适合于注射，只要测定一下门尼黏度和焦烧时间即可。如果门尼黏度不大于65，而焦烧时间在10~20 min之间，这种胶料通常就认为适合于注射。

门尼黏度并不是一个理想的用来表示胶料注射性能的指标，因为当注射压力大于700 kg/cm^2 时，同样门尼黏度胶料的流动性可以完全不同，充模时间相差很大，有时甚至相差好几倍，这是由于测定门尼黏度时只有一种固定的切变速率，与实际相差较大，这样测得的胶料流动性可能引起很大的差错。试图用硬度、弹性等指标来评价胶料的注射性能，也没有得到理想的结果。胶料的流动，实际上是多种因素综合影响的结果，不能用现有的橡胶物理-力学性能测试方法来确定。

目前，引入了一个“胶料注射能力”的新概念。所谓“胶料注射能力”是指胶料在一定条件下注入螺旋注射模中的充模长度。胶料从中心浇口注入，沿矩形断面的沟槽螺旋地回转向外流动。胶料注射性能好的充模长度长，性能差的充模长度短。也有采用同心圆模型的，这时型咬由十个矩形断面的同心圆组成，圆与圆之间有沟槽相通。注胶后观察充胶胶圈的多少作为衡量“胶料注射能力”好坏的尺度。

1.2 问题及解决方法

注射成形技术发展到现在，还没有全面解决“制品不良”的问题，模具技术的一般课题依然成为注射成形的技术问题的场合还很多。

1.2.1 一般问题

表4.16-4列出注射成形制品中的不良状况及其原因和对策，即使不包括注射成形部分在内，大概也会呈现同样问题。

1.2.2 脱模

表4.16-5举注射成形制品离模不良和残留变形的对策，特别以精密成形作为课题的注射成形中，把有关离型不良的问题加以扩大的情况居多。

表4.16-4 注压成形制品的不良现象及其原因、对策

阶段	项目	不良现象	原因和对策
混炼	分散不良，黏度不均一，焦烧	表面缺胶、撕裂、收缩过大，流动性差、收缩变形、熔融性差	塑炼时间、卸料温度、返炼、出片、过滤、加工助剂
环境	水分、温度、环境温度、杂质	外观不好、发泡、黏合不好	消泡剂、干燥、使用前检查、胶料管理
准备阶段	准备不善、排气不好、预热温度过高、预热不足	熔融性差、划痕、缺胶、焦烧、流动性差、撕裂、表面凸凹、变形、产生孔隙	
成形阶段	过硫、欠硫、压力不足、分散不均一、硫化不均一	收缩、变形、物性下降、撕裂、喷霜、孔隙、尺寸不一、制品变形、焦烧	局部加热、厚度效果、硫化程序
最后阶段	冷却、启模不好	喷霜迁移、表面缺胶、撕裂、变形	冷却过快、脱模时温度过低
模具设计	流动性差、压力不足	流动不好，产生孔隙、焦烧、变形等	

表4.16-5 模具脱模性差和永久变形的对策

问　题	原　因	对　策
脱模性差	注射量过大，模具设计不合理，配合剂使用不当，模具表面精加工质量差，胶料焦烧	注射量要适宜，调整定位锥度、改善脱模机构、不使用黏合性配合剂、提高高温撕裂性、精加工要好，清洗模具，重新电镀
产生永久变形	注射量过大，因模具温度不均而产生变形、配合不当、硫化不均等	注射量要适宜，调整模具温度、降低聚合物含量、调整温度分布和硫化程度，使其充分硫化

1.2.3 硫化

在选择好胶料的最佳配合之后，重要的就是注射成形条件与硫化条件的相互配合。注射成形与模压成形相比，由于模具表面、内部温度分布不同，所以要实现良好的硫化就必须对温度进行高精度的控制。即：模具表面、内部同时在最佳的硫化条件下进行硫化是必要的，但必须设计相应的硫化程序。

表4.16-6列出了注射成形中胶料硫化特性差的原因。



表 4.16-6 硫化特性差的表现形式及其原因

焦烧的原因	1)模具设计	撕裂性差	1)混入杂质
	2)注射量过大		2)模具污染
	3)模具打开过快		3)胶料喷霜
	4)排气或抽气不均		4)成形准备不足
	5)可塑度过低		5)模具不合理
	6)硫化温度过高		6)脱模剂过多
胶料流动性差	1)模具设计不合理	产生气泡、孔隙	
	2)脱模剂过多	收缩性差	
	3)可塑度不宜	异常变形	
	4)压力不足		
	5)成形准备不足		

对厚制品来讲，由于橡胶表面/中心部位的温差较大，所以一般要达到均一地硫化是比较困难的，但通过预热可以缩小这一温差，也可提高硫化速度。此外，胶料本身使用导热性高的填充剂及通过硫化促进剂等加以改善也是必要的。

1.2.4 防止异常收缩

对注射成形来讲，硫化胶会因硫化条件、模具压力、胶料配合、操作方法、发泡条件等技术设计不当而产生异常收缩。即使热塑性弹性体也一样，因“硫化”以外的因素而避免不了异常收缩现象的产生。一般来讲，硫化温度（成形温度）愈高收缩率就愈大，但由于两者间的关系呈直线性的，所以其估计比较容易。另外，“硫化时间”的影响也比较小。

就成形压力而言，高压成形是极为有利的。也就是说，其压力愈高收缩率愈小，收缩率的大小与橡胶中的自由体积比率（微观空隙率、分子间间隙的总量）有着密切的关系。因此，硫化体系也是一个重要的因素。例如：促进剂交联体系的收缩就比硫黄硫化体系的小，如图 4.16-6 所示。即：交联链短、结构致密的话，收缩就比较困难。

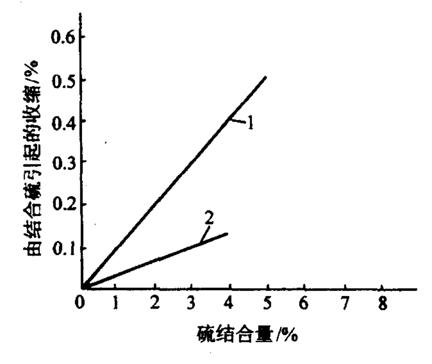


图 4.16-6 硫黄结合量与收缩率的关系
1—硫黄硫化 NR；2—促进剂硫化 NR

上述的自由体积实质上是依赖于橡胶组成中的有机物质的部分，如果增加无机填充剂用量的话也可减小其制品的收缩。图 4.16-7 说明收缩率是由填充剂的用量决定的。由于收缩率的实测值与计算值之间的差异比较小，所以以其良好的精度就可预测出收缩率的大小。另外，尽管填充剂的种类也多少会对收缩率产生一定的影响，如表 4.16-7 所示。但推测这主要是与橡胶-填充剂之间亲和性、填充剂的分散性/聚集特性有关。

从收缩率的观点来讲，可以说炭黑、陶土类是最好的，但作为实际配合在考虑与橡胶特性的均衡性时，与增塑剂、石蜡类并用也是必要的。

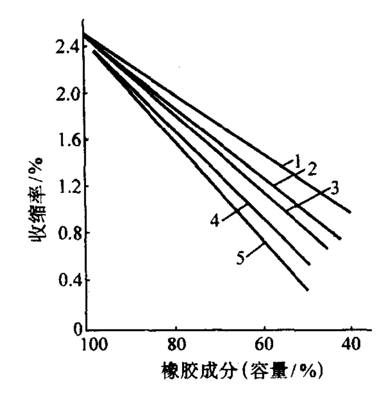


图 4.16-7 填充剂用量与收缩率的关系
1—计算值；2—碳酸钙＋炭黑；3—Luv36；4—炭黑 CK3；5—碳酸钙

表 4.16-7 SBR 胶料的收缩率（硫化温度：150℃）

填充剂	用量	有机物质体积比率/%	收缩率/%
	0	100	2.68
$CaCO_3$	10	91	2.38
	20	81	2.20
	40	73	1.84
陶土	10	91	2.16
	20	84	1.81
	40	73	1.26
EPO 炭黑	10	91	2.46
	20	84	2.16
	40	73	1.52
ZnO	10	91	2.44
	20	84	2.20
	40	73	1.83
FEF 炭黑	20	84	2.11
HAF 炭黑	20	84	2.11
SRF 炭黑	20	84	2.17
MT 炭黑	20	84	2.17

1.2.5 异向性

当采用模压方式使橡胶与金属结合时，由于橡胶在黏合面上不收缩，而在直角方向会产生异常收缩（通常为收缩率的 2～3 倍），所以有时会引起极端的形状变化。这是因外因而引起异向性的实例，但在配合具有形状方向性的填充剂（例如：滑石粉、云母、纤维、石墨等）的场合，因这些填充剂的排列而在纵、横方向的收缩率和物性将会出现很大的差异。即使在压延、出片、注射等加工过程中，因填充剂或橡胶分子的趋向而使各种特性也会产生异向性，以至引起变形等。

图 4.16-8 所示为在配合了 20 份（容量）炭黑的 NR 中又追加了 1.5～12 份纤维的胶料其热膨胀系数显示出的异向性。由图可见，这一现象对纵横的收缩率将会产生直接的影响。作为填充剂来讲，若形状比大的话，即使少量添加也会产生更大的异向性，如表 4.16-8 所示。但像形状比较等方的碳酸钙、碳酸镁、炭黑类填充剂，当大量填充时才会出现较大的异向性，如表 4.16-9 所示。

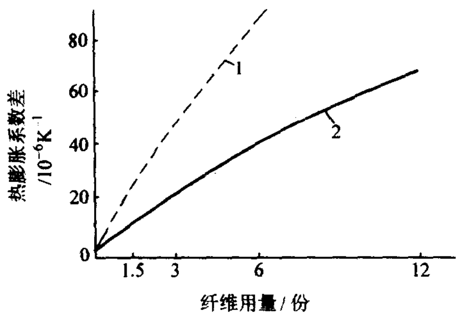


图 4.16-8　NR/炭黑（100/20）/玻璃纤维体系的各向异性
1—趋向方向；2—非趋向方向

表 4.16-8　由填料引起的特性的向异性比

项　目	$CaCO_3$	陶土	MT 炭黑	SRF 炭黑	HAF 炭黑	HAF－LS ＋纤维
用量/份	65	33	40	50	25	50＋21
拉伸强度	108	134	103	121	103	131
伸长率	103	101	98	106	84	100
100%定伸应力	108	126	118	131	119	142
200%定伸应力	109	144	125	144	119	140
300%定伸应力	108	146	116	140		
400%定伸应力	103	145	131	131		

表 4.16-9　由填料引起的收缩向异性比

填充剂	用量/份	含胶量/%	收缩率	
			纵	横
	0	99	2.49	2.49
碳酸钙	50	85.3	2.07	2.06
	100	70.5	1.74	1.69
	200	59.8	1.34	1.24
	300	50	1.05	1.00
	400	42.8	0.74	0.81
碳酸镁	40	85.3	1.89	1.80
	80	74.8	1.39	1.39
	120	66.5	1.04	1.01
	160	60	0.82	0.70
	200	54.3	0.55	0.47
炭黑 CK3	15	97	2.16	2.21
	30	86.1	1.90	1.96
	45	81.4	1.75	1.81
	60	76	1.50	1.59
	75	72	1.41	1.43
	90	68.2	1.29	1.29

因加工方法也会使异向性受到影响，对剪切力大的注射成形来讲，当然其影响也就比较大。图 4.16-9 及图 4.16-10 分别所示为 SRF 炭黑配合的硫黄硫化 NR 的拉伸强度及 300%定伸应力的异向性。这一现象认为是胶料在辊压加工时由于潜在的趋向性而引起的，即使延长硫化时间这一倾向不会得以改善。表 4.16-10 所示为在同样条件下的体积、线性膨胀度的异向性，但对注射成形来讲，辊压（或出片）方向的存储效果也很大。

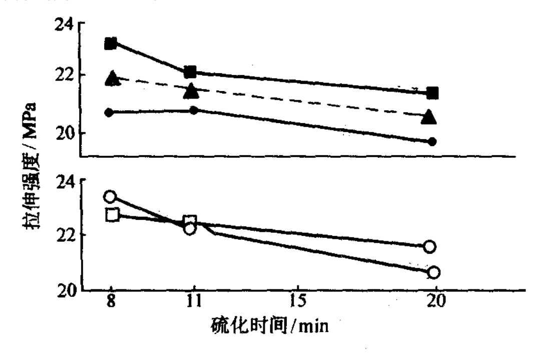


图 4.16-9　BR/SRF 炭黑（100/50）拉伸强度的向异性
（硫化温度：160℃）
注射成形：■—与径向成直角方向；●—径向；▲—平均
模压成形：□—与辊压成直角方向；○—辊压方向

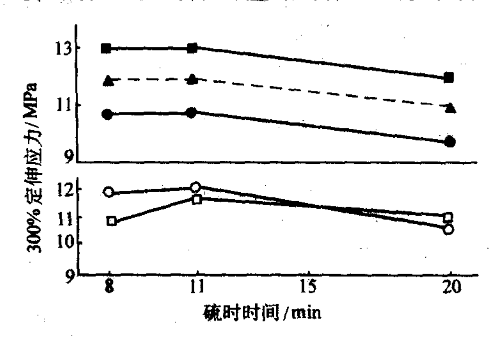


图 4.16-10　BR/SRF 炭黑（100/50）300%定伸应力的向异性
（硫化温度：160℃）
注射成形：■—与径向成直角方向；●—径向；▲—平均
模压成形：□—与辊压成直角方向；○—辊压方向

表 4.16-10　由成形方法引起的体积变化率及线形膨胀度

成形方法	硫化条件 160℃ × min	体积变化	线性膨胀度	
			辊压方向	与辊压垂直方向
模压成形	8	224	144	147
	11	220	145	146
	20	236	146	149
注射成形	8	221	148①	140②
	11	225	149①	141②
	20	242	152①	143②

注：配方：NR100，ZnO5，SRF 炭黑 50，硫黄 2.5，CBS1，防老剂 0.7，硬脂酸 2。
①半径方向；②与半径垂直方向。

2　应用实例

2.1　橡胶油封的注射成形

旋转轴唇形密封圈简称油封。以广州机械工具研究所研制的橡胶油封的注射成形工艺为例加以介绍。

（1）设备

采用德国 DESMA966·215ZU 立式柱塞注射机，其主要技术参数如下所示：

螺杆直径：45 mm



螺杆转速：20～180 r/min
塑化效率：24 kg/h
注射活塞直径：65 mm
注射活塞行程：460 mm
活塞工作容积：1 500 cm^2
注射压力：300 MPa
锁紧力：2 500 kN
模具打开行程：（最大/最小）660 mm/400 mm
模具安装高度：（最小/最大）202 mm/453 mm
加热板面积：560 mm×630 mm
工作压力：17.5 MPa

(2) 胶料配方设计

注射成形胶料设计的特点是：既要有快的硫化速度，又要有好的抗焦烧特性；既要有好的物理力学性能，又要有好的流动性。

根据注射配方设计的特点及油封产品的要求，主要着重于硫化体系的设计。由于需要好的抗焦烧特性，所以在设计体系时必须比模压的体系少使用促进剂量或使用后效性的促进剂。为了获得好的流动性，采用促进剂应选用有增塑效果或效果好的促进剂如 DTDE 等。

(3) 油封注射成形工艺参数及相互关系

影响注射硫化工艺的主要参数有胶料的黏度、注射时间、保压时间、螺杆转速、螺杆及柱塞筒（料筒）的预塑温度、模具硫化温度、硫化时间、喷嘴直径的大小及其结构等。

1) 胶料黏度　胶料黏度的大小直接影响注射速度和制品的产品质量。黏度高流动性差，黏度低流动性好。要实现快速硫化首先要使胶料能很快地注满型腔，这要求胶料必须具有良好的流动性。因此，对注射胶料配方设计来说，在满足需要的各种物理力学性能的前提下，还要能符合注射要求的、良好的流动性和较大的硫化安全焦烧系数。在一定料筒注塑温度下，胶料流动性差的，若注射压力一定，其注射速度慢，注射时间过长，胶料在注入型腔过程中，先注入的胶料出现早期焦烧而致使型腔注不满或接头处产生缩颈现象。胶料流动性好的在同一注射压力下，其注射速度快，注射时间短，胶料很快地充满型腔而又不会出现早期焦烧，能注射出符合质量要求的产品。

2) 注射压力和锁模力对产品飞边厚度的影响　注射压力一定，在足够的锁模力情况下，随着锁模力的增加对产品飞边厚度影响不大，而在锁模力一定，随着注射压力的增大，产品飞边随之而增厚。锁模力对产品飞边厚度的影响没有注射压力的影响显著。因此，注射压力对缩短注射时间、注满型腔及控制产品飞边的厚度都起着重要的作用。具体如表 4.16-11 所示。

表 4.16-11　注射压力和锁模力对产品飞边厚度的影响

锁模力/kN	注射压力/MPa	飞边厚度/mm	
		热测	冷测
800	67.5	0.02	0.02～0.03
700	65.5	0.02	0.02～0.03
600	65.5	0.02	0.02～0.03
500	65.5	0.03	0.03～0.04
400	65.5	0.04～0.05	0.04～0.05
300	62.5	0.05～0.07	0.06～0.08
250	57.5	0.06～0.08	0.07～0.08
800	125.0	0.04	0.05
600	90.0	0.02	0.02
600	127.5	0.05～0.07	0.07～0.08
600	90.0	0.04～0.05	0.05
400	85.0	0.05～0.07	0.07

3) 注射时间和保压时间　注射时间在整个注射成形周期中是一个重要的参数，它在成形周期中所占的时间是很少的，但在控制中也不能太短。注射时间太短，而要注满型腔就必须提高注射压力，可是注射压力太高，会引起调整产品飞边厚度带来一定的困难，从试验情况来看，注射时间比注射压力的调节对控制产品飞边厚薄的平坦性要好得多。选择最佳的注射时间和注射压力就能使产品的飞边很薄甚至无飞边。保压时间是在注射时间完成胶料充满型腔后保持一定压力于一定的时间，其作用为使产品接头在一定的压力下熔接交联在一起，保证产品的质量。一般的保压时间为注射时间的一半左右，但不同的产品规格模具又不一样，视试验以作适当的调整。通常在新模具试模时取得产品外观及内在质量既好飞边又最薄的注射压力和注射时间作为最佳参数。

4) 螺杆扭矩、转运对胶料塑化的影响　表 4.16-12 表明在同一转速塑化胶料时，随加料量的增加螺杆扭矩开始时较低，中间较高，最后稍有下降的趋势。这说明开始加料时胶料量较少，剪切力不大，到中间时胶料量逐渐增多，加上传热来不及，胶料塑化不完全，剪切力增大，到最后胶料经过一段时间的剪切以及传热平衡，已完全塑化，此时剪切略有下降。

螺杆转速要选择得恰当，以能快速加料又不致使胶料早期焦烧为限度。要是转速太高，虽然加料速度快。但因胶料受更剧烈混炼剪切作用而发热，胶料很容易出现早期焦烧；要是转速太低，加料速度慢，胶料混炼剪切作用不大而未能达到预期的温升效果，胶料的流动性差，注射速度慢，从胶料塑化过程的焦烧情况来看，在本试验条件下螺杆转速以 40 r/min 为宜。如果螺杆转速超过 60 r/min，即使流动性很好的胶料，也容易引起早期焦烧现象。

表 4.16-12　胶料塑化时螺杆扭矩与转速的关系

加料量/mL	螺杆转速/r·min⁻¹				
	30	40	50	60	70
0	9	11	10～11	12	12
50	10～11	12～13	12～13	20	20～22
100	11	12	12	17～18	17～19
150	10～11	11～13	11～13	14～16	17～19
200	10～11	12	12	17～18	16～17

5) 注射喷嘴对注射工艺的影响　注射喷嘴直径的大小与注射工艺参数有着直接或间接的关系。随着喷嘴直径增大，空喷推料压力下降，空喷时间缩短，胶料温升下降，这是由于喷嘴直径的增大而摩擦阻力减少之故。

喷嘴直径及其结构设计合理与否均对胶料的流动、温升有直接的影响。喷嘴内腔的结构应做到使胶料逐渐均匀受压而又没有堵塞胶料死角的存在，能让全部胶料注出，以免死角处的胶料焦烧。喷嘴直径不宜过小，以免注射阻力太大，温升过高。

(4) 最终的工艺条件

注射工艺参数如下。
硫化时间：90 s
注射压力：75 MPa
注射时间：9 s
保压时间：5 s
锁模力：2 500 kN
料筒温度：80℃ ± 2℃
硫化温度：180℃ ± 2℃
螺杆转速：40 r/min
喷嘴直径：ϕ7

2.2 液体有机硅橡胶注压成形

在世界范围内，从事液体有机硅橡胶注射成形技术研究和开发的主要包括美国道康宁（Dou Corning）公司、Union Carbide 公司、General Electric 公司；日本信越公司、东芝有机硅公司、东丽有机硅公司；德国的 Wacker 公司等；英、法的有机硅公司也有一定实力；国际有机硅公司的子公司有一部分设在东南亚和韩国等亚洲地区，也具有一定的生产能力。其中，最为著名的应该算美国 General Elcectric 公司。

在原材料和制品的研究和开发方面，美国 General Electric 公司在生产宇航飞船连接器密封圈的过程中，生产率增长惊人。与热硫化成形的同类产品相比较，精度提高，质量稳定，成本相对减少 78%。而在日本，LSRIMT 发展特别迅速，如东芝公司，东连·道康宁公司就研制出多种品种的液体有机硅橡胶制品，包括通用型、透明型、阻燃型、导电型原料，同时生产出各种汽车用制品，机器用衬垫、环形衬垫、复印机胶辊、高压帽、键钮等产品。

在成形机械设备方面，为适应进料压力多变的要求，及低压下精密制品成形质量的需要，专用机械方面增设了辅助泵，从而有利于调整输送物料速率。取缔原设在喷嘴与模具间的孔道，开辟了无孔道冷料注射新工艺。在精心设计模具和精确控制工艺参数的基础上，创造出了无人监控注射成形新技术。

在新的成形工艺方面，无孔道冷料注射的施用结果又衍生出新的技术工艺，即可将 LSR 与热塑型尼龙或聚碳酸酯制成复合塑料产品，从而扩大了产品品种系列。

我国 LSRIMT 的研究和开发起步较晚，但到目前为止，也取得了一定的成果。成都有机硅应用研究中心 1983 年研制出牌号为 LSR 5001，LSR 5002，LSR 5003 的液体有机硅橡胶原料品种，1984 年夏季从德国引进 ARBURG 221-55-250 型注射成形机和 LSR－1711 型自动混合机，在上述基础上，先后研制出有机硅橡胶奶嘴和电子闪光灯垫圈二种实用产品。

（1）LSRIMT 工艺过程

液体有机硅橡胶一般由 A、B 二个组分构成，A 组分为乙烯基封端的二甲基聚硅氧烷，B 组分是含氢硅氧烷聚合物，将 A∶B 按 1∶1 配合，送入混合器充分混合均匀，再注入注射料筒，由螺杆挤出，经喷嘴到已合拢的模腔，硫化成形，全过程与热固性弹性体注射成形类似。工艺流程为图 4.16-11 所示。

液体有机硅橡胶一般由 A、B 二个组分构成，A 组分为乙烯基封端的二甲基聚硅氧烷，B 组分是含氢硅氧烷聚合物。在注射成形过程中，通过计量装置将 A，B 两种原料按 1∶1 配合，经精确计量后输送到混合装置中充分混合均匀，再注入注射料筒，由螺杆挤出，经喷嘴到已合拢的模腔，通过加热发生剧烈的化学作用（硫化）后，形成具有一定强度和弹性的硅橡胶产品，全过程与热固性弹性体注射成形类似。LSRIMT 的成形工艺流程为图 4.16-11 所示。

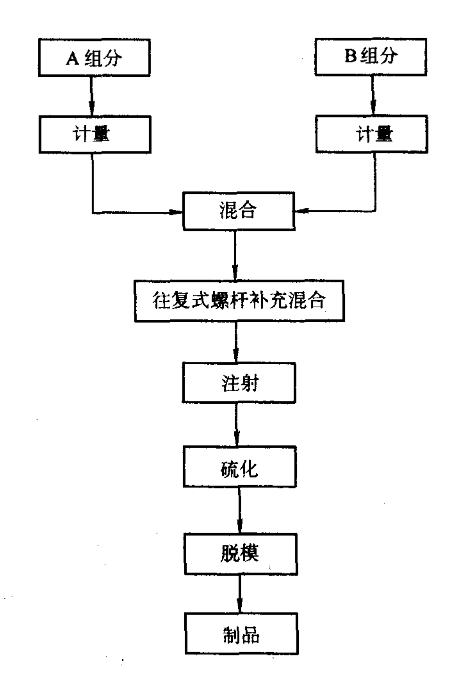


图 4.16-11 液体硅橡胶的注射成形加工流程图

（2）LSRIMT 的设备

液体硅橡胶的成形设备是一套全封闭系统。主要由两大部分组成：①液体硅橡胶注射成形专用的计量——混合机，其作用是将 A，B 组分分别进行计量、混合和输送；②注射成形机，其作用是将已混物料进一步混合，再注射到模具型腔内成形，并硫化。其设备的示意图如图 4.16-12，图 4.16-13 所示。

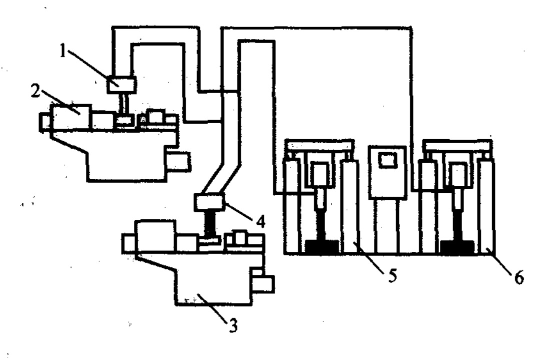


图 4.16-12 LSRIMT 系统的直接计量系统
1—1 号混合器；2—1 号注射成形机；3—2 号注射成形机；4—2 号混合器；5—A 组分计量泵；6—B 组分计量泵

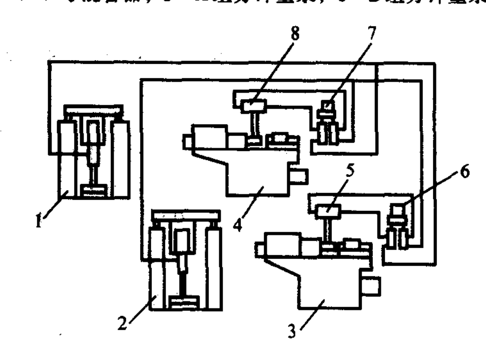


图 4.16-13 LSRIMT 系统的间接计量系统
1—A 组分输料泵；2—B 组分输料泵；3—1 号注射成形机；4—2 号注射成形机；5—1 号混合器；6—1 号计量泵；7—2 号计量泵；8—2 号混合器



液体硅橡胶的成形设备中，管路系统是由聚四氟乙烯或其他耐辐射性能优良的热塑性材料制成，因为管路系统是将各种组分从计量泵输送到混合器中的部分，一方面一般的橡胶液压管含有硫黄，硫黄会污染液体硅橡胶，有时还会阻止液体硅橡胶进行硫化反应；另一方面，各反应组分中不免含有腐蚀性的物质，如果管路系统选用的材料不耐腐蚀，会严重影响其使用寿命。

整个液体硅橡胶成形设备为全封闭系统，隔离了物料与空气、灰尘的接触，保证了物料的洁净。成形设备中与物料接触的零件必须是不会产生对物料有污染的材料。尤其在成形可移植医疗器件或与血液、药物相接触的医疗器件时，液体硅橡胶的纯度尤为重要。工业用液体硅橡胶的产品也应具有一定的纯度，因为渗入杂质的液体硅橡胶其物理性能将会降低。

当更换材料时，须对设备内部进行清洗。一般采用三氯乙烷和异丙醇作为清洗剂。先用三氯乙烷清洗、溶解所有已硫化物料，然后再用异丙醇清洗未硫化物料。

（3）LSRIMT的工艺特点

LSRIMT具有同液体橡胶成形加工相似或相同的特点，可总结归纳如下。

1）液体硅橡胶注射成形与固体橡胶模压成形相比，不需塑炼、混炼、预成形等操作工序，大大减少了能量消耗，节省了人力、物力，减少了设备投资及占地面积。

2）液体硅橡胶注射成形是在全密闭条件下自动进行的加工过程，不仅提高了生产效率（比模压成形高出约20~40倍），而且液体硅橡胶的硫化速度很快，在126℃~260℃下经10~90 s即可完成硫化反应，更是大大缩短了制品的成形加工周期。同时，也消除了人工操作偏差，减少了加工过程中各种可变因素的影响和污染，保证了产品的尺寸精度和内在质量。

3）由于液体硅橡胶的黏度很低（一般在10~100 Pa·s范围内），流动性和加工性良好，所以它的注射压力比固体橡胶及塑料的注射成形压力低得多，一般液体硅橡胶的注射压力为1.4~4 MPa，某些情况下可低于0.34 MPa，因此可以生产无飞边产品，可减少材料浪费，同时降低了设备和模具的磨损。另外由于液体硅橡胶的流动性好，特别适合于大型产品、形状极复杂的产品及超薄产品，如加工的超薄产品厚度为0.5 mm，长为100 mm，这对于用固体胶料进行加工是难以实现的。

4）液体硅橡胶注射成形设备可以配置多种添加剂或颜料计量泵，以调整添加剂的配比，调节制品的化学性能和物理性能；调节颜料的配比，可获得特殊的着色效果，一般颜料配比范围很宽，大约为0.3%~4%，颜料配比小于2%时，可产生半透明效果。同时，也可通过改变A，B两组分的配比，改变产品的伸长率和其他力学性能指标。

5）液体硅橡胶还可进行复合成形，生产双色制品或进行不同材料复合制品的成形。当成形热塑性塑料与液体硅橡胶复合制品时，一般分为两个步骤：先在一个模具中注射成形热塑性塑料；再将热塑性半成品放到另一个模具中，向该模具注射液体硅橡胶。由于液体硅橡胶可以在低温条件下进行硫化，因而它能与较低软化点塑料进行复合成形。

6）液体硅橡胶具有良好脱模性，脱模不需要脱模剂，而在模具型腔表面上采用永久或半永久隔离层即可，从而可节省脱模所需的辅助时间。

7）液体硅橡胶混合物料在室温下有24 h的贮存稳定期，所以其成形设备不需连续运转。

（4）液体硅橡胶的共注射成形法

对液体硅橡胶（LSR）而言，共注射法是一种新工艺。

共注射法是指将二种或二种以上的流动性材料同时注入模腔内。其中一种材料形成表层，其他材料成为芯层，从而形成表层和芯层不同特性的有机结合，发挥出不同部分的不同功能。因此，在表层和芯层的材料的选择是制品设计成败的关键之一。在选取表层材料时，应具有特殊性能，如：较好的耐磨性或耐化学性等。而芯材可以是低成本的LSR或不同硬度的材料，从而使研制的产品具备成本低、性能好的特点。同时，应该考虑表层和芯层材料之间的热力学相容性，以便使两层之间有牢固的粘接强度。

液体硅橡胶的共注射的成形过程一般由三个或四个阶段组成。首先，将一定量的第一种材料（表层材料）注入模具型腔中，局部充填模腔。注射量取决于表层与芯材的比例，该比例由制品的工艺及所要求的性能所决定。注入表层材料后，再通过主流道注入第二种材料（用于制取芯材）。但有时，也可以同步连续注入二种（芯层）材料；这时，芯层材料进入预先注入的表层流体中心，迫使表层材料进入模腔的边沿空隙部分。由于表层材料的外层已硫化，芯材不能渗透，从而将芯材包覆了起来。最后，停止注入芯材，并在注射和保压压力的作用下再次注入表层材料，以便清除注胶嘴小孔中的芯材，为下一个循环做准备。

由于模具的温度范围为180~200℃，与模具接触的材料具有较快的硫化速度。因此，该工艺适用于LSR的共注，能迅速形成表层。更为重要的是，表层使模具温度在较长时间内不影响到芯材，从而允许芯材能连续流入部件的中心。

在设备方面，用于液体硅橡胶共注射的注射机必须要能使二个注射部件独立或同时流动起来。在共注射机机头处，要能将二种注射的部件结合在一起。这就要求在控制系统中有一台先进和快速的微处理机，使该系统具有闭环注射能力。共注射系统也可作为压模的一部分。对LSR压模而言，最好将共注射系统视作冷流道系统的一部分。

在对液体硅橡胶进行共注射时，影响液体硅橡胶进行共注射制品质量的关键因素包括原材料、制品结构及进胶口定位。

1）原材料的选择　表层材料的黏度与芯材黏度的关系很重要。一般说来，芯材的黏度应大于表层材料的黏度；而且各层材料之间必须具备相容性；另外，材料之间必须具备相互自黏性。

2）制品结构设计　在制品结构设计时，应注意以下事项：由于第一种表层材料接触模具温度的时间最长，因此进胶口附近的表层通常较厚；陡拐处及尖锐棱角会使表层材料形成堆积；模具中的模心销或其他部件会使物料流程分离，妨碍物料的流动，在融合处（即流体流动会合处）会产生表层材料堆积的现象；芯材很难渗透进充实了表层材料的加强肋、沟槽及凹槽处；当进胶口经过清理后决于所采用的工艺技术。

3）进胶口定位　进胶口定位是最重要的操作之一，但对共注射胶件而言，这也是最难确定的因素，尤其是不对称的胶件。当材料必须流过障碍物周围时，进胶口对面的表层材料会留下流动痕迹。应该选择好进胶口的定位，从而使表层材料能同时到达芯材的左边和右边。对形状较复杂的胶件而言，在注射之前，需进行注射流体分析，从而避免成本高昂的试验和错误。

（5）LSRIMT的新趋势

新配方的研究和机械设备的改进使LSRIMT有以下新的趋势。

1）努力实现低温加速硫化，以利于LSR与热塑性树脂共混后成形。

2）开发新型功能性LSR，如阻燃、导电、抗电磁辐射等，如甲基硅橡胶与含氟弹性材料相配合生产阻燃型新产品。



3）提高 LSR 制品的力学性能，如生产出高撕裂强度的产品；

4）研究开发新型复合共混型 LSR 制品，并解决由此引起的新的技术难题，如防止 LSR 与热塑性树脂共混挤出时过早硫化，调节抑制剂比例，变更催化剂及改变活性组分结构，调整硫化时间及温度，以获得好的制品；

5）加工机械和模具方面，开发微处理机控制的双注料注压机，用于 LSR 与高温热塑性树脂共混成形。成形模具中将普通流道的长度尺寸缩减 1/3。在模具中应用半永久性脱模涂层代替常规操作等。

2.3 热塑性弹性体的注压成形

热塑性弹性体的注射成形与硫化橡胶的相比，成形期短（省掉了硫化橡胶的硫化过程），生产效率高，并且大大节省了能源的消耗。热塑性弹性体既可制备单纯的注塑成形制品，也可与其他塑料或橡胶类材料共用制备双色或复合成形制品。由于热塑性弹性体具有链烯类硬段，与其他链烯烃相容性较好，无需特别的黏合层（靠熔融黏合），很容易实施与其他链烯类材质的嵌入成形即双重注射成形，使产品整体粘接牢固，使用寿命长，还可实现与聚酰胺等极性材质的双色成形。热塑性弹性体用于汽车密封条的注射成形，可将密封条的注射成形、玻璃的熔融固化成形及二者的热黏合在一条生产线上实现，使密封条与玻璃成为牢固的整体，大大提高密封性。

热塑性弹性体的流变行为具有注压成形的“剪切稀化”效应，是适合注压成形这样的高剪切加工的理想材料。因为在加工温度（高温）下热塑性弹性体的黏度很低，充模性能良好，能迅速充填几何形状复杂的模具。模具一旦充满和剪切停止，熔体便很快回复到高弹状态，无需进行硫化。所以，成形完毕的注压制品可以在热状态下脱模，而不产生变形。

许多用于热塑性塑料成形用的注射机都能对热塑性弹性体进行注射加工。而对于螺杆柱塞并用式注压机和往复式螺旋平板机，稍加改动后，也可以用于热塑性弹性体的注射成形。其工艺过程为：首先，螺杆必须把喂入的冷料变成在温度为 160～182℃的范围内塑化较好的熔体。在机筒内的塑化不必如在挤出中那样相当彻底，因为胶料在机筒之外还有较多的剪切机会（如机筒的喷嘴处、模具的流道内、模具的浇口处等）。然后通过喷嘴注入成形模具，冷却定型，取出制品。

注压热塑性弹性体的许多基本要求与挤出相同，除了获得适当的熔融之外，还应该满足以下条件：①尽可能地提高热塑性弹性体熔体的流动性（即降低熔体的黏度），使充模更容易进行；②模具设计应尽量合理，避免产生边角废料；③对某些品种的热塑性弹性体制品，可以适当对模具进行加热。

热塑性弹性体的注射成形过程中，主要控制的工艺条件因素包括：

1）物料温度　应该根据不同热塑性弹性体品种、成形模具、制品设计以及成形机械的情况，对物料的温度（料筒的温度）进行调节。物料温度过低，使熔体的流动性差，黏度高，充模性能很差，甚至充不满模具，得不到合格的制品。如果物料温度过高，不仅浪费能源，而且使物料黏度过低，容易产生不必要的飞边，而且还容易加速物料的老化降解。

2）注射压力　注射压力主要由制品与注射机的大小和制品的要求而定。一般而言，注射压力高一些，可以提高制品的密实程度，使制品各方面的性能（如力学性能、抗化学腐蚀性、耐老化性能等）得以提高。但是如果注射压力过大，卸压后制品内残存有内应力，会产生变形。而过低的注射压力还会使制品因倒流而产生凹陷。当加工薄壁制品时，冷却速度较快，必须设计较高的树脂温度、模具温度和注射压力，以迅速将熔融树脂注射到模具之中。而在加工厚壁制品时，收缩率的绝对值较大，冷却时模具内的压力急剧降低，容易形成表面凹陷，为防止这一缺点在冷却时应通过保压压力来保持模具内的压力。

3）模具温度　根据热塑性弹性体品种不同，模具可以适当加热。但如果模具温度过高，虽然可以提高表面光洁度，但冷却效率较低，成形周期较长，收缩率较大，因此必须依据对制品综合性能的要求，选择合理的模具温度。

以下概括了建议的注压操作程序及成形工艺条件。

1）清洁机台；

2）预热机筒，喷嘴及工具

后部：152～157℃

前部：147～157℃

蓄力器：152～163℃

喷嘴：152～163℃

模具：121～149℃

3）熔体温度范围：160～182℃；

4）螺杆转速：40～60 r/min；

5）使用大直径喷嘴，进胶道和注胶口；

6）控制注胶量，使之刚好充满模具；

7）在最高的温度下注压尽可能快速；

8）一经机台活塞循环允许，即进行热脱模。

2.4 热塑性弹性体的注压吹塑成形

1）工艺过程　首先，通过注射机塑化、注射出半成品；接着是将半成品注入模具中穿孔芯杆或芯棒的周围，芯杆或芯棒就如一个可移动的轴；之后对其加热，把轴支撑的半成品移进吹塑模具中。关闭吹塑模具并通过轴引入空气，使半成品膨胀而形成制品。具体过程见图 4.16-14 所示。

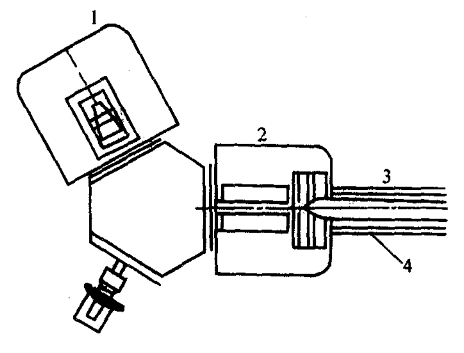


图 4.16-14　热塑性弹性体注射吹塑成形
1—吹塑工位；2—半成品注射；3—往复式螺杆；4—溶融堆积物

2）加工设备　热塑性弹性体注射吹塑成形应该具备以下性能：①具有塑化和剪切作用，能在机械内使热塑性弹性体粒料通过加热和剪切，成为混合良好的熔化物；②有精确的温度测量和控制，并且升温上限应比一般橡胶成形机械高；③有足够的注射压力，能使半成品快速通过喷嘴充满模具，并具有宽大的排气孔以排除注射过程中产生的气体，能方便完全的充满模具。

注射机螺杆的压缩比应在 2.5～3.5 之间，而长径比以 20:1 为宜。建议在螺杆上安装全流止逆环（阀）。流胶道必须呈流线型，以防止熔化物滞留以及随后的裂解。

3）工艺条件调控　对热塑性弹性体而言，注射过程的



工艺条件是很关键的。

在没有剪切作用存在时，热塑性弹性体制品的强度迅速增大。因此，在注压吹塑中，半成品和轴能快速转化到吹塑工位。热塑性弹性体的这一特性使它有可能在相对较短的循环时间里制出高质量的吹塑制品。

热塑性弹性体注射吹塑时，建议采用的压出机温度设定范围和螺杆速度如表 4.16-13 所示。

表 4.16-13　热塑性弹性体注射吹塑成形建议采用的温度设定范围

区域	温度范围/℃
后部	171 ~ 177
前部	171 ~ 177
浇铸口	171 ~ 177
模具	21 ~ 49

注：螺杆转速为 50 ~ 100 r/min

编写：杨　其（四川大学）

第17章 硫 化

1 硫化工艺

1.1 橡胶的硫化特性

各种不同橡胶的化学结构、聚集态结构、分子特性等有着很大的区别，这直接影响其硫化特性。只有根据不同的橡胶的硫化特性确定其制品的硫化条件，才能得到性能优异的制品。以下就几种典型橡胶的硫化特性进行简要介绍。

1.1.1 天然橡胶

天然橡胶中含有较多的非橡胶烃物质，例如白朊、白朊分解物、胺类等。这些物质都加速硫化作用；天然胶主链结构有较多的双键，硫化速度比合成胶快；天然胶主要为线型大分子结构，其硫化胶的柔顺性优于合成橡胶。

1.1.2 合成橡胶

合成胶中无非橡胶烃物质，相反存在着一定数量的由聚合过程遗留下来的树脂或脂肪酸，它们起着延迟硫化的作用；合成橡胶中的双键数量较少，所以合成胶在配合时必须使用较多量的促进剂及较少量的硫黄；某些合成橡胶，如丁苯、丁腈等合成胶由于支链度高，容易产生分子内交联——环化使硫化胶发硬。此外，橡胶链的侧向基团对硫化速度也产生影响，例如丙烯腈基团因为极性大于苯乙烯基团，故丁腈胶硫化速度大于丁苯胶。

1）氯丁橡胶　1，4加成的氯丁橡胶（CR）由于双键位置含有氯，因而双键的活性下降，不宜采用硫黄硫化方法进行硫化。氯丁二烯在聚合过程中，分子内有1.5%左右的1，2加成的产物，这种产物的结构极不稳定，叔烯丙基氯在金属氧化物的作用下产生交联反应。

硫调节型氯丁橡胶在氧化物作用下可硫化，非硫调节型氯丁橡胶则必须加促进剂，因为反应若无促进剂吸收产物中的氯离子使反应顺利进行，则此反应终因过慢而无实用价值。为了保证CR的快速安全硫化，合理选择硫化体系及其加工助剂是十分必要的。

氯丁橡胶的配合体系包括硫化体系、防护体系、填充软化体系及加工助剂。

2）丁腈橡胶　丁腈橡胶硫黄硫化体系大体与天然橡胶或丁苯橡胶相同。

在对丁腈橡胶用硫黄硫化体系进行硫化时，必须注意以下几个方面的内容：①采用促进剂TMTM和硫黄的硫化体系时，可降低硫化胶的压缩变形，并有防止焦烧的效果；②选择促进剂TMTD类的秋兰姆化合物，即采用低硫或无硫配合，可获得优异的耐热性；③采用促进剂CBS-醛胺缩合物的并用体系时，硫化胶具有高定伸强度、低伸长率和永久变形，且耐热性能优良；④采用高量的秋兰姆类与次磺酰胺类并用体系或秋兰姆类与噻唑类并用的低硫体系时，硫化胶具有优异的物理力学性能和耐热性、低压缩变形，并可减缓焦烧现象和硫化胶的喷霜现象；⑤促进剂DM或CBS与硫黄体系的硫化速度轻快，硫化胶性能较好，是一种通用的配合体系。

3）丁基橡胶　丁基橡胶具有很低的不饱和度，所以应选用高效的硫化促进剂，且要求高温长时间硫化。因丁基橡胶热传导性较差，对于厚制品更需要较长时间传热。硫黄用量一般在1～3份，增加硫黄用量可提高硫化程度，硫黄量增至2份以上时，定伸强度几乎不再发生变化。在丁基橡胶中，硫黄的溶解度较低，故很易发生喷硫现象。

选用高效的二硫代氨基甲酸盐类、秋兰姆类等为硫化促进剂，噻唑类、醛胺类及胍类做副促进剂。采用促进剂并用体系时硫化平坦性好，硫化胶的定伸强度高。

4）丁苯橡胶　丁苯橡胶（SBR）的硫化速度比较慢，硫化曲线平坦，流动性差，并不像NR那样容易发生硫化返原，故硫化时间稍长也较安全。采用高温（150～180℃）高压硫化，硫化胶可获得良好的弹性和抗形变性能；采用低温低压硫化，硫化胶性能较差。

SBR模压硫化时在模内的流动性差，排气性不好；同时，SBR热撕裂性能差，脱模时易破裂。因此，应适当调整SBR的硫化加压速度和压力，且启模前用压缩空气冷却，以避免硫化胶破裂。

丁苯橡胶的不饱和度低于天然橡胶，故应适当减少硫黄用量。此外，丁苯橡胶中残存有多量脂肪酸、皂类，能够显著地降低硫化速度。硫化时，为提高硫化速度，除应适当提高促进剂的用量外，在工艺上可适当提高硫化温度。采用超速促进剂也不易出现硫化返原现象。丁苯橡胶硫化曲线较为平坦，所以按定伸强度或抗张强度确定正确的硫化时间不够准确。此外，丁苯橡胶热传导系数较天然橡胶为大，因此在硫化厚制品时，硫化时间较天然橡胶稍有缩短。

5）聚异戊二烯橡胶　聚异戊二烯橡胶（IR）与NR的主链分子结构是一样的，因而在配方设计上没有本质区别。但需要注意NR中含有的非橡胶成分有加速硫化的作用，以及IR与NR在分子微观结构和相对分子质量分布等方面的差异对其加工性能和硫化胶物理性能的影响。

异戊橡胶的硫黄硫化体系与天然橡胶大体相同。异戊橡胶硫化速度较慢，焦烧时间较长，故硫化促进剂用量稍多，且易出现硫化返原现象。硫黄用量大体与天然橡胶相同。由于异戊橡胶粘度低于天然橡胶，配合剂不易分散均匀，故宜采用低熔点或液状促进剂，如促进剂CZ（95～100℃）、TMTS（104～107℃），液体促进剂如促进剂AZ、808等。其它如促进剂TMTD、ZDC、PZ等虽熔点稍高，但分散性较好。促进剂M、DM、D等则个易分散均匀。

采用促进剂并用体系和胺类活性剂可防止硫化返原。并用促进剂多以次磺酰胺类或秋兰姆类等为主促进剂，噻唑类为别促进剂，有时以碱性促进剂为第二副促进剂。

6）乙丙橡胶　乙丙橡胶分为二元乙丙橡胶（EPR）和三元乙丙橡胶（EPDM）。

二元乙丙橡胶（EPR）的硫化方法有多种，如：硫黄硫化，有机过氧化物硫化，醌、肟硫化以及树脂硫化等。不同硫化体系胶料的硫化性能和适用的生胶品种都不一样。在具体选用时应根据EPR的生胶品种、硫化胶物理性能要求、加工操作安全性、喷霜以及成本等因素综合考虑。

二元乙丙橡胶（EPR）一般不用硫黄硫化体系进行硫化。只有经过氯化改性后的氯化二元乙丙橡胶才可以采用硫黄硫化体系进行硫化。但有机过氧化物硫化体系却几乎成为EPM实际采用的唯一的硫化体系。

三元乙丙橡胶（EPDM）通常可用硫黄、过氧化物、醌肟和反应型树脂等多种硫化体系进行硫化。其中，硫黄硫化



体系以其操作安全，硫化工艺简单，硫化速度适宜，硫化胶的综合物理性能好，价格适中，特别是硫化胶的弹性好等优点，在工业生产中得到了最普遍的应用。而且在以 EPDM 为基体的 TPE 中也得到了广泛的应用。

在硫黄硫化体系中，硫黄为主硫化剂，通常配以硫黄给予体代替部分硫黄，使其生成的硫化胶以单硫键或者双硫键为主，以改善胶料的性能。实施时，硫黄给予体与少量噻唑类促进剂并用，同时在体系中还加入了金属氧化物和硬脂酸等活性剂。硬脂酸的加入，能使体系在不喷霜的情况下，提高促进剂的用量，提高硫化效率。当其他条件不变时，硬脂酸用量的增加，会导致交联密度、单硫键和双硫键的增多。金属氧化物的加入可以使促进剂（主要是噻唑类）活化，提高交联密度，改善物性。

三元乙丙橡胶的不饱和度很低，与天然橡胶或丁苯橡胶相比，用相同的硫化体系时，其硫化速度相当迟缓。硫黄用量也较低，一般在 1.5 份左右即可。为加强硫化作用，应选择高效硫化促进剂。最有效果的是以秋兰姆类的促进剂 TMTM、TMTD 及 TRA 以及二硫代氨基甲酸盐类作主促进剂，噻唑类作为副促进剂。

1.2 正硫化及其测定方法

1.2.1 正硫化概念

最佳的硫化工艺（包括硫化时间、压力和温度等）是使橡胶制品的各种性能达到最佳值，即达到所谓的正硫化状态。在工业硫化过程中，对于硫化时间而言，橡胶各种性能的极大值或极小值在时间坐标上都是互相接近的，而采用该范围所制得的硫化胶通常都有最好的力学性能。所以，在橡胶硫化过程中，这个状态就称为硫化最适宜程度或正硫化。正硫化是硫化递进过程中的一个区间，而不是一个点。换言之，当橡胶进行硫化时，它的各种力学性能开始时是逐渐升高的。以后趋于平衡，至相当时间后，则要下降，如图 4.17-1 所示。从上述力学性能随硫化时间的变化可见，各种物性的极大值或极小值在时间坐标上是互相接近的，采用这个坐标范围的硫化时间所制得的硫化橡胶具有最好的使用性能。橡胶在硫化过程中的这个状态称为正硫化。

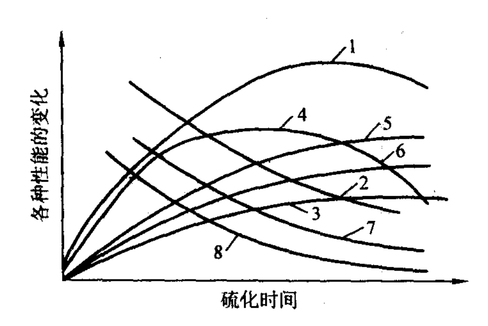


图 4.17-1 硫化时各种性能的变化

1—断裂强度；2—断裂伸长率；3—定伸强度；4—撕裂强度；5—弹性；6—硬度；7—生热性；8—溶胀性

达到正硫化所需的最短时间称为“正硫化点”；正硫化是一个阶段，在正硫化阶段中，胶料的力学性能保持最高值或略低于最高值，达一阶段所经过的时间称为“硫化平坦时间”，这段硫化曲线称为“硫化平坦线”，如图 4.17-2 所示。从工艺角度上看，正硫化阶段如以力学性能表示，即硫化曲线的平坦部分越宽越有利于成形加工。

由于即橡胶的各种性能在硫化曲线上的最大、最小值虽互相接近，但各种性质在硫化过程中的变化速度是不同的，

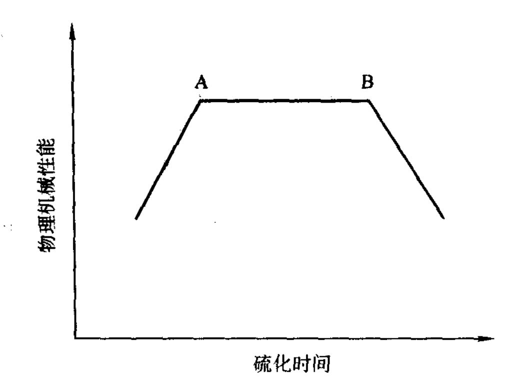


图 4.17-2 硫化曲线示意图

A—正硫化点；AB—硫化平坦线

很难相互吻合，特别是对合成橡胶的某些性质不一定存在极值。而且在给定的温度下，胶料各种性能达到最佳值的时间不一，以观察一种性质作为根据来估计胶料变化时，只能得到该性质单一的极值范围。如果对另一种性质来说，就可能得出另一个范围。究竟以哪种性质做为衡量标准最好，是长期以来争论的问题。所以正硫化含义笼统的确定不能反映出硫化过程全面的真实情况。为了避免概念上的混淆，有人建议“硫化胶某一项性质的正硫化是该项性质到达最大值所需的硫化时间”。可是，橡胶制品的使用性质和耐用程度理所当然的不能依据硫化胶的某一单一性质来决定，而必须在各方面能同时满足制品的要求，具备这种综合优良性能所必须的硫化时间称为工艺上的最宜硫化，以有别于单一项单一性质的正硫化。所以，工艺上最宜硫化的选择，必须综合平衡几方面的性能才能寻求出结果。综合时又有各种各样的综合方式，最常用的是观察橡胶抗张性能在硫化过程中的变化。也就是说，为了使橡胶制品获得最化的性能和确定正硫化条件，必须按制品的性能要求、形状、工艺特性，选择既能满足制品特殊性能的要求，又有良好的综合性能的最短硫化时间的一点，称为“工艺正硫化点”。一般橡胶制品的工艺正硫化点应取应力、应变最高值稍前一点。

在正硫化问题的理论研究中，有人认为，橡胶在硫化过程中受热、硫和氧的作用，可以发生两方面的化学反应：一是橡胶与硫黄间的交联反应；二是橡胶和氧反应时，在热的作用下引起橡胶分子氧化裂解的反硫化作用。这两方面反应与许多因素有关，如配方、硫化条件及硫与氧的含量等。由于两者的变化速度不同，故橡胶在硫化过程各阶段中，就形成了各种性能的最大值或最小值。但是，另一种观点认为，天然橡胶在硫化过程中的氧化解聚作用很小，不能对硫化胶强力起重大影响，对硫化胶晶化条件和强力有绝对影响的是硫化时生成的横键。这个横键在硫化过程中存在着生成速度和分解速度的竞争，在最初阶段，当胶料中存在着足够的游离硫时，主要过程是形成硫键，随着游离硫的消失，新键形成速度急剧下降。因此，结构重新分解又成为主要过程。移动硫键的生成速度和分解速度达到平衡时为正硫化状态。这种硫键移动性已为放射性同位素硫黄（S^{35}）及抽提游离硫法所证实。同时，又以膨润及高温强力试验说明了硫化胶的强力变化，它直接与横键的密度和键能有关。

合成橡胶的正硫化特点和天然橡胶不同。例如，丁腈橡胶的不饱和程度较天然橡胶低，因此，只须少量硫黄即可硫化；而氯丁橡胶只须配入金属氧化物一同加热即可获得与硫化相似的效果。而且，各种性能的变化规律也和天然橡胶不同，有些性质（如三氯甲烷抽提量）并不是明显地表示出最大值和最小值，在硫化过程各阶段变化不显著，具体情况见表 4.17-1 所示。



某些合成橡胶低温变形比天然橡胶还急剧，有些合成橡胶的撕裂强度，只要略微过硫即呈急降状态，屈挠裂口的增长情况也是如此，所以选择什么性质进行观察才便于判断合成橡胶的正硫化，须视橡胶类型而定。

表 4.17-1　几种橡胶硫化过程中的物性变化趋势（含槽黑胶料）

物性	天然橡胶	丁苯橡胶	氯丁橡胶	丁基橡胶
300%定伸强度	1	2	2	2
撕裂强度	1	1	1	3
伸长率	4	4	4	4
回弹性（22.7℃）	1	4	5	6
回弹性（100℃）	1	5	5	1
硬度（邵氏）	1	2	2	2
动态模量	1	2	2	1
内摩擦	7	8	8	8
动态剪切模数	5	5	5	5

注：1—增至最大值后下降；2—连续增加；3—稍微增加；4—连续下降；5—增加至平坦线；6—效应较小；7—减至最低值后再增加；8—减少至平坦线

1.2.2　正硫化测定方法

胶料的硫化程度和正硫化测定方法很多，不同的测试方法获得的结果对胶料同一种性能而言往往并不相同，因此很难判断哪种测试硫化程度的方法是最适宜的。

"硫化程度"是指一种硫化橡胶的某一性能通过特定曲硫化条件硫化后所达到的交联程度。由于交联不能达到最大程度，因此通过交联程度的测定并不能反映出"欠硫"、"正硫化"或"过硫"的概念，所以应该把硫化程度的测定与正硫化的测定区别开，后者只是硫化过程中的一个阶段；由于现在各种测定硫化程度的方法都是基于测定胶料在硫化过程中能连续变化的性能，而橡胶制品的"硫化程度"应是指在一系列硫化过程个的状态。

目前工业生产上测试正硫化的很多，在工艺上常用的测定方法可分为物理化学法（包括游离硫测定，膨胀法测定交联密度等）、物理力学性能法（即应用硫化胶的应力-应变特性，如扯断强度、定负荷伸长、低温特性和酸度等）和专用仪器法三大类。前两类方法是在选定的硫化温度下，用不同硫化时间制得硫化胶试片，测定各项性能，然后作成曲线图，从曲线上找出最佳值作为正硫化时间。这类测试方法存有手续麻烦、时间长和精度差、重现性低的缺点。最后一类方法是在选定的硫化温度下，连续测定出硫化胶料硫化程度的全过程，直接从曲线上找出正硫化时间。这类测试方法还能够在硫化条件下，这对配方研究、合成橡胶生产、测定不同橡胶结构的基本性能及制定硫化条件等方面提供了可靠的依据和方便的条件。

（1）力学性能法

在正硫化点测定的各种方法中，测定硫化胶力学性能的方法是一种既简单而又实用的方法。其原理是：在硫化过程个，由于交联键的生成，橡胶的各种力学性能都随之变化。因此，可以利用胶料在硫化过程中性能变化的特征来确定胶料的正硫化点。

可以说所有的力学性能试验方法都能用作测定正硫化时间的方法，但在实际应用中，往往是根据产品的性能要求，测定一定硫化温度下，不同硫化时间所得硫化胶的力学性能（抗张强度、定伸强度、伸长率等），并作出胶料的力学性能与硫化时间曲线，再按产品的要求进行综合分析，找出适当的正硫化点。在实际应用中，选用哪些性能作为判断的依据，主要取决于产品的要求。例如性能侧重于强度的，通常就采用定伸强度或抗张强度的试验；如果性能是侧重于变形的，则采用压缩变形试验等。此外，也有从强度、定伸和硬比三个正硫化时间求取平均值作为正硫化时间的，它具有综合平衡的意义。

除用上述方法外，正硫化点还常用抗张积来确定。抗张积是抗张强度和扯断伸长的乘积。抗张积的最大值可认为是胶料强伸性能最佳平衡所在，并作为正硫化点。

1）抗张性能　抗张性能通常是指拉伸强度、断裂伸长率、定伸强度、抗张积、永久变形等性能。而这些性能指标往往用来做为测定胶料正硫化时的基准。

在工业生产上，依据产品技术条件的要求以及胶料配方等特性，将各种胶料在平板硫化机上用模型硫化，硫化温度一般用 143℃，时间分别为 5 min、10 min、15 min、20 min、25 min…，温度和时间的间隔与长短视要求而定。通过求得的数据所描述的硫化曲线即可初步确定胶料的正硫化区间。

在实验中，应注意以下几点：硫化胶的物理力学性能主要依存于原料橡胶本身的分子结构和物理化学性质、填充剂的性质和硫化体系的性质，这三个因素密切相关，不能分割，所以测定的硫化程度欲排除后两个因素在实际生产上是不可能的，必须综合考虑；得出的试验数据只能做为实际产品硫化条件的参考数据，对成品必须做成品试验，如何用测试数据来解释硫化程度或决定正硫化范目还没有标准的规定，因此，生产实践经验还是相当重要的；试验都必须准备好一套不同硫化时间的试片，然后再进行测试，因此过程较为麻烦，时间浪费大，且准确度较低；对某些合成橡胶而言，采用上述抗张性能难以选定正硫化区间。

① 300%定伸强度法　300%定伸强度法是测出不同硫化时间试片的 300%定伸强度，然后绘成曲线，如图 4.17-3 所示。当曲线自强度轴急剧转折时，这一转折点对应的时间即可定为正硫化时间，从图中看出，正硫化时间在 35 min 左右。另一种方法是采用图解法，即通过原点先作一条割线，与定伸强度曲线上硫化的终点相连接（即 F 点），然后再画一条与之相平行的直线，此直线与定伸强度曲线相切点（图中的 F 点）所对应的时间即为正硫化时间，从图中看出，正硫化时间在 35 min 左右。

实验表明，300%定伸强度是与交联密度成正比的，因此由 300%定伸强度所确定的正硫化时间与理论正硫化时间相一致。

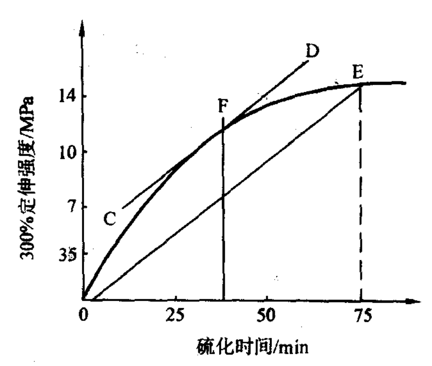


图 4.17-3　300%定伸强度法求找正硫化点

② 抗张强度法　此法与定伸强度法相似。通常选择抗张强度达到最大值或比最大值略为低一些时所对应的时间为正硫化时间。

实验表明，胶料的抗张强度随交联密度的增加而增加，但是一经达到最大值后，便随交联密度增加而降低。这是由于当交联密度进一步增加时，分子链的定向排列发生困难。



所以由抗张强度所确定的正硫化时间为工艺正硫化时间。

2）T－50 试验和零度变形　T－50 试验的基本原理是：硫化胶会因伸长而产生结晶（即流动致结晶），但这种结晶化的倾向随着硫化程度的加深而受到抑制，这种被抑制的程度可以用温度的变化来表明，因此可以用来推断硫化程度的大小。

当硫化胶伸长到一定长度，例如 50% 时，在一定的低温条件下冷却使之失去弹性后，如果再升高温度，则又可恢复到原有弹性。恢复弹性程度（对 T－50 试验定为恢复原有长度的 50% 时的温度高低）与结合硫黄量有密切关系。结合硫黄量与温度降低大致成直线关系，即结合硫黄量每增加 1%，温度约下降 13℃左右。

零度变形试验是 T－50 试验的简化。为节省干冰而将已伸长的试片固定在零度，经一定时间的冷冻，测量它松弛后的残余变形。零度变形试验上的准确度已足够工业上作控制试验之用，而设备和操作时间则大大缩短。橡胶的低温变形在欠硫时最高，过硫时最低，转折时接近于其他性质的变化。根据这种性能的变化使可确定胶料的正硫化。

3）压缩永久变形法　压缩永久变形法是测定不同硫化时间试样的压缩永久变形数值，绘出曲线图，如图 4.17-4。曲线中第二转折点对应的时间即为正硫化时间。

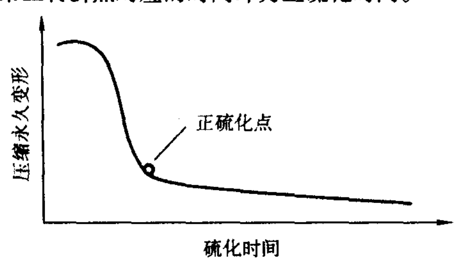


图 4.17-4　压缩永久变形测定正硫化点

在硫化过程中，胶料的塑性逐步下降，弹性逐渐上升，胶料受压缩后的弹性复原倾向也就逐渐增加，压缩永久变形则越来越减少。因此可由压缩水久变形的变化曲线来确定硫化程度。压缩水久变形是一种动态变形，它与交联密度成反比关系，所以由此法测得的正硫化时间亦与理论硫化时间一致。

但必须注意，在测定压缩永久变形时，一定要让试样处于松弛状态。

4）硬度测定　硫化橡胶的硬度和定伸强度大体上随硫化程度的增加而提高，亦即伴随弹性模量的变化而改变，对同一配方而言变化较小，比较稳定，而且测定方法简单，所以常用于测定胶料的硫化程度。但是，硬度的变化无明显极值，即在硫化的最高点附近变动敏感性小，且随加工方法和测定时温度的不同而变化，因此与永久变形一样，只能作为大致的衡量标准。

5）综合取值法　综合取值法是分别测出不同硫化时间试样的抗张强度、定伸强度、硬度和压缩永久变形等四项性能的最佳值所对应的时间，然后按下式取加权平均值，作为正硫化时间

$$正硫化时间 = (4T + 2S + M + H)/8 \qquad (4.17\text{-}1)$$

式中，T 为抗张强度最高值对应的时间；S 为压缩变形率最低值对应的时间；M 为定伸强度最高值对应的时间；H 为硬度最高值对应的时间。

由此法所确定的正硫化时间为工艺正硫化时间。

（2）物理－化学法

1）结合硫量和游离硫量的测定　在硫化过程中，观察结合硫量的动力学变化历来就是研究橡胶硫化过程的最基本方法，在工业上对硫化胶内的硫黄的定量亦是不可缺少的。测定结合硫的含量是一项繁重的分析工作，所以都采用测定游离硫黄法。

游离硫测定法（一般工厂都采用容量筛定法）是分别测出各种不同硫化时间试片中的游离硫量，然后绘出游离硫量－时间曲线，从曲线上找出游离硫量最小值所对应的时间即为正硫化时间。这种方法虽然不十分准确，但作为比较还是有价值的。与测定定伸强度的方法相比，这一方法的优点是能显示出在胶料中是否存在足以使胶料发生喷霜的游离硫黄量。

橡胶的硫化过程是分子链与硫黄反应的过程。因此，在硫化过程中，随着交联度的增加，结合硫量愈来愈增加，游离硫量愈来愈减少。当游离流量降至最低值而正硫化时的结合硫达最大值时，即达到最大的交联程度。由此法测得的正硫化时间是与理论正硫化时间相一致的。

游离硫测定法简单、方便，但由于在硫化反应中所消耗的硫黄量并非全部构成有效的交联键，因此所得的结果误差较大，而且不适于非硫黄硫化的胶料。同时，游离硫的测定与结合流的测定同样也不能正确地鉴定硫化程度。

2）膨胀率与交联密度的测定　硫化橡胶的膨胀与其结构有关。随着硫化过程的进行，橡胶的结构发生变化，即随着空间网状结构的形成，在正硫化时膨胀率达到最小值。随着网状结构形成的少（欠硫）或破坏（过硫），则膨胀率又增加。此法多采用重量法，操作简单，不需任何设备，可为一般工厂，尤其是没有其他试验设备的小型工厂采用。

溶胀法是将不同硫化时间的试片，置于适当的溶剂（如苯、汽油等）中，在恒温下经一定时间达到溶胀平衡后，将试片取出称量，然后计算出溶胀率，绘成溶胀曲线，如图 4.17-5 所示。

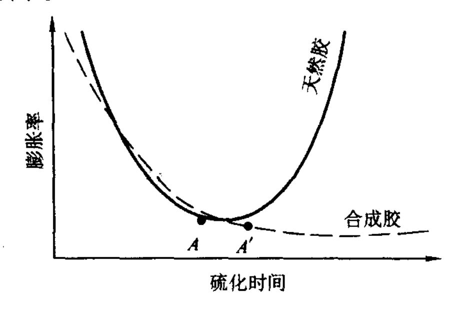


图 4.17-5　橡胶制品的溶胀曲线
（A、A'为正硫化点）

溶胀率的计算公式为

$$溶胀率 = (G_2 - G_1/G_2) \times 100\% \qquad (4.17\text{-}2)$$

式中，G_1 为试片在溶胀前的质量，g；G_2 为试片在溶胀后的质量，g。

对于天然橡胶，溶胀曲线呈 U 字形，曲线的最低点对应的时间即为正硫化时间，对于合成橡胶，曲线形状则类似于渐近线，共转折点即为正硫化时间。

橡胶具有在溶剂中溶胀的特性，溶胀程度随交联度增大而减少，在充分交联时，将出现最低值，根据 Flory－Reher 公式，还可进一步从橡胶的平衡溶胀值算出交联密度。

溶胀法是公认为测定正硫化的标准方法，由此法测得的正硫化时间为理论正硫化时间。

用膨胀法测定硫化程度也是常用的方法之一。事实上，测定硫化程度往往就是测定交联密度，硫化橡胶的交联密应又是决定其力学性能的重要因素之一。

（3）专用仪器法

用于专门测定橡胶硫化特性的测试仪有门尼黏度计和硫化仪等。用这种方法能连续地测定硫化的全过程的参数，如初始黏度、焦烧时间、硫化速度、正硫化时间等，因此，在



测定正硫化点的同时，还能测出橡胶的焦烧性能、硫化平坦性能及可塑性等。

这类仪器的作用原理是测量胶料在硫化过程中剪切模数的变化，而剪切模数与交联密度有正比例关系。因此它实际上反映了胶料在硫化过程中交联度的变化。

1）门尼黏度计法　门尼黏度计是早期出现的检测胶料硫化特性的专用仪器。它是利用一个标准的转子，以恒定的转速（一般为 2 r/min），在密闭室的试样中转动。转子转动的剪切力大小与试样在硫化过程的黏度变化有关，并通过测力装置测定这种剪切力并显示在以门尼为单位的刻度盘上，以相同的时间间隔读取数据并作试验曲线。

门尼黏度计通常用来测定胶料黏度、焦烧性能，也可以用它来测定胶料的正硫化时间。但是，门尼黏度计不能直接测得正硫化时间。

2）硫化仪法　继门尼黏度计之后，为克服门尼黏度计因对胶料存有较大的剪切而使胶料破坏，并为了能连续测量整个硫化周期中的硫化特性而出现了硫化仪。硫化仪是近年来出现的专用测试橡胶硫化特性的试验仪器。

硫化仪的种类很多，根据作用原理可归纳为两大类型：第一类是在硫化中对胶料施加一定振幅的力，测得相应的变形量，如硫化仪等；第二类是在硫化中对胶料施加一定振幅的剪切变形，测出相应的剪切力，如振动圆盘流变计等。目前常用的一般是摆动式硫化仪。摆动式硫化仪是利用嵌入在被测胶料小的转子对胶料施加一个摆动形变，从而测量胶料随硫化过程因硬度或模数的变化而对这种变形抵抗能力的变化。

1.3　硫化条件的确定及调整

1.3.1　影响确定硫化条件的因素

在橡胶硫化之前，必须考虑硫化条件的选择。橡胶制品硫化的条件应该是胶料的正硫化条件。但是，测出正硫化点后，并不等于找到了最终产品的最宜硫化条件，还必须从具体产品的情况出发，考虑以下因素：

1）制品材料结构中有无非橡胶材料（如金属骨架材料，增强材料等）。这类材料的刚性、导热能力、受热变形的能力等均不同于橡胶，应充分考虑后，才可以确定适当的硫化条件。

2）制品的厚度。橡胶是热的不良导体，其表层与内层温差随着断面增厚而显著加大，形成温度滞后损失。这些可用实验确定，在制品不同深度部位埋入热电偶、测定达到要求的硫化温度时所需时间。例如厚度为 25 mm 的胶片的传热时间为 1.9 mm 薄胶片的传热时间的 126 倍。正硫化时间一般只适用于厚度不到 6 mm 的制品，若厚度超过 6 mm 时，则应在正硫化时间的基础上另加滞后时间。这个滞后时间决定于导热速率，而不取决于外温，所以尽管硫化温度提高，但滞后时间并不相应缩短，大致厚度增加 1 mm 滞后时间也需加添 47 s 左右；对特厚的形状复杂制品，不同部分最好选用不同硫化特性配方，或采用特殊模型加热和冷却控制的措施。

3）胶料的热导率随配方而异。不同的橡胶品种、不同的添加剂、不同的填充剂等均能影响胶料的热导率，也会影响硫化条件的确定。

4）成形模具尺寸、模具材料（例如铝模的传热效果超过钢模）类型也都会影响硫化温度和硫化时间。

1.3.2　硫化条件确定的程序

制定橡胶制品硫化条件的步骤一般如下：

1）通过胶料的物理性能试验及工艺设备条体确定产品硫化温度。

2）按照确定的硫化温度，通过试验确定硫化时间、硫化平坦时间及硫化温度系数。如果产品厚度在 6 mm 以下，则通过以上两步就可以求出正硫化条件。如果产品厚度超过 6 mm，则要继续按照下述步骤进行。

3）根据上述资料订出硫化时间及升温阶段的硫化条件。并由此算出各温度曲线和硫化温度，掌握制品各层温度变化情况。

4）根据硫化温度和硫化时间绘出硫化效应图，求出各层部位的硫化效应面积。

5）核对各层硫化效应是否位于各层胶料的平坦范围内，如不符合。应修改硫化时间，直到各层的硫化效应均在平坦时间以内为止。

6）按计算好的硫化条件，用实物进行硫化，以热电偶测定产品各部位各层次的实际升温曲线，并根据此实际升温曲线，换算为实际硫化效应，与计算硫化效应比较，并参照成品的物理试验与机床试验，进行综合分析然后确定最宜硫化条件，包括正硫化时间、硫化温度、升温方法、硫化压力等。

1.3.3　硫化温度

（1）硫化时的热量平衡

橡胶硫化热传导问题的研究开始于 20 世纪 20 年代，当时发表了用不稳定热传导温度函数式计算硫化温度-时间关系的论文。20 世纪 50 年代，吴祥龙等对橡胶厚制品在硫化过程中内部温度场的变化进行了研究，提出了理论计算方法；60 年代，黄祟期也对传热在轮胎硫化中的应用进行过系统研究；70 年代，蒋中坚等对热传导在橡胶中应用进行了研究。而到了 80 年代以后，这方面的研究就更多了。

硫化可看成是热交换过程，在供热方面有来自加热介质升温时的热量及胶料的反应生成热；在耗热方面，硫化热量主要消耗于硫化容器和模型（因为它们是金属材料做成的，导热性高），另外还有相当一部分消耗于冷凝水及设备散热，真正耗用于橡胶半成品硫化的，仅占一小部分。从以下胶鞋硫化罐热平衡的测定结果，可以说明这个情况。供耗二方面构成总的热平衡。橡胶硫化的热传导现象属于传热学中的不稳定热传导。因此，通常是应用不稳定热传导理论导出的公式来进行分析和计算的。但由于各种橡胶制品形状复杂，厚薄不一致，传热方式也不一样，公式也就不同，无法用通式表示。

项　　目	热量消耗百分比/%
胶鞋	14.0
鞋楦、鞋车、挂鞋棒、铁轨加热	46.8
硫化罐散热	9.2
压缩空气加热	17.2
冷凝水	12.8

在橡胶制品的加热硫化过程中，温度总是由制品的表面传递到中心层的，橡胶是一种热不良导体，由表面传导的热能要经过一定时间才能传递到中心位置，可用二种方法测定传热过程温度和时间的关系：①直接测量法，即将测温单元（热电偶）埋在要测温的部位，记录温度和时间的数值。这个方法实用、耗时、花费大，不容易测准，有时某种制品无法实施；②另一种方法是用理论公式进行热传导计算。因为橡胶硫化热传导现象是属于传热学中不稳定热传导。因此，通常应用不稳定热传导理论导出公式近行分析和计算。但出于特种制品的形状不同，其传热方式也不一样，因而就有不同计算公式。这种方法比较简便，精确，但具体应用经验不多。

1）薄层制品的热传导计算　薄层制品如胶板、胶片等的长度和宽度都比厚度大很多，可视为一种无界薄板，为一维的热传导。根据不稳定热传导理论的推导，适合于无界薄板传热条件的热传导计算公式为



$$\frac{t_s - t_c}{t_s - t_0} = \frac{4}{\pi}\left[\exp\left(-\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right) - \frac{1}{3}\exp\left(-9\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right) + \frac{1}{5}\exp\left(-25\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right) + \cdots\right] \tag{4.17-3}$$

式中，t_s 为薄板的表面温度，℃；t_c 为薄板的中心温度，℃；t_0 为薄板的原始温度，℃；τ 为热传导时间，s；a 为热扩散率，cm^2/s；L 为薄板的厚度，cm。

式（4.17-3）说明在无界薄板导热时，中心层温度 t_c 是薄板厚度 L 和传热时间的函数。

为应用方便，可对式（4.1-3）进行简化，若令

$$Z = \frac{a\tau}{L^2} \tag{4.17-4}$$

$$S(Z) = \frac{4}{\pi}\left[\exp\left(-\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right) - \frac{1}{3}\exp\left(-9\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right) + \frac{1}{5}\exp\left(-25\pi^2\frac{a\tau}{L^2}\right) + \cdots\right] \tag{4.17-5}$$

则式（4.17-5）可变为

$$\frac{t_s - t_c}{t_s - t_0} = S(Z) \tag{4.17-6}$$

其中 $S(Z)$ 是一种无穷级数。

因此，应用式（4.17-4）、式（4.17-6），就可以求出薄层制品传热时中心层温度 t_c 与时间 τ 的关系。

2）多层制品的热传导计算　虽然汽车胎、胶管、输送带等多层制品几何形状复杂，但传热方式和无界薄板非常相似，热量只向厚度方向传递，可忽略边界影响。因此仍然可以沿用无界薄板的计算公式进行热传导计算。

但在多层制品中，由于各层厚度不同，热扩散系数也不一样（因为各层所用材料不一样），因此不能直接套用薄板公式，必须将各层厚度换算成相当于某一层（可任意选一层作基准）的传热当量厚度，然后将各层的当量厚度加起来作为整体厚度才能应用薄板的计算公式进行计算。具体的模型如下。

由于层压过程中，各层片材贴合紧密，可以将其看作一个整体，而且片材面积很大，可以忽略边缘的影响，问题简化为：一个厚度为 $2h$、初始温度为 t_0 的大平板两侧同时加热到 t_m 温度，求板内温度随时间的变化。这是一个一维的不稳态导热问题（第一类边界条件）。把板材厚度方向定为 x 坐标，原点取为板材的中心。其导热微分方程为

$$\frac{\partial t}{\partial \theta} = \alpha\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{4.17-7}$$

式中，θ 为加热时间；t 为板材在 θ 时的温度；x 为距离板材中心的距离；α 为导温系数，定义为 $\alpha = \frac{k}{C_p\rho}$，$k$ 为导热系数，C_p 为比热容，ρ 为密度。

引入无因次量 Θ、n 和 F_o

$$\Theta = \frac{t - t_m}{t_0 - t_m},\quad n = \frac{x}{h},\quad F_o = \frac{\alpha\theta}{h^2} \tag{4.17-8}$$

将式（4.17-6）代入（4.17-7），方程简化为

$$\frac{\partial\Theta}{\partial F_o} = \frac{\partial^2\Theta}{\partial n^2} \tag{4.17-9}$$

运用分离变量法求解上式，得到其通解为

$$\Theta = \frac{4}{\pi}\left[e^{-\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 F_o}\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) - \frac{1}{3}e^{-\left(\frac{3\pi}{2}\right)^2 F_o}\cos\left(\frac{3\pi n}{2}\right) + \frac{1}{5}e^{-\left(\frac{5\pi}{2}\right)^2 F_o}\cos\left(\frac{5\pi n}{2}\right) - \Lambda\Lambda\right] \tag{4.17-10}$$

3）立方体、短圆柱体制品的热传导计算　立方体、短圆柱体等形状的制品的热传导是多维（即二维、三维）的不稳定热传导，因此不能应用一维热传导公式计算。实验表明，只要原始温度一定、表面温度久维持不变，则在大多数情况下，多维的不稳定热传导可以用 n 个一维热传导的解的乘积求得，因此可得下列计算公式。

① 长为 L、宽为 M 的方形长棒制品

$$\frac{t_s - t_c}{t_s - t_0} = S\left(\frac{a\tau}{L^2}\right) \times S\left(\frac{a\tau}{M^2}\right) \tag{4.17-11}$$

② 长为 L、宽为 M、高为 N 的立方体制品

$$\frac{t_s - t_c}{t_s - t_0} = S\left(\frac{a\tau}{L^2}\right) \times S\left(\frac{a\tau}{M^2}\right) \times S\left(\frac{a\tau}{N^2}\right) \tag{4.17-12}$$

③ 半径为 R、长为 L 的圆柱体制品

$$\frac{t_s - t_c}{t_s - t_0} = S\left(\frac{a\tau}{R^2}\right) \times S\left(\frac{a\tau}{L^2}\right) \tag{4.17-13}$$

（2）硫化温度的确定与调整

硫化温度是橡胶发生硫化反应的基本条件，也是橡胶硫化工艺中最主要的控制条件之一，它直接影响硫化速度和产品质量。橡胶的硫化温度一般在 120～160℃之间，但是近年来随着室温硫化胶料的增加及高温硫化的出现，实际上有向高低两端延伸的趋势。

在硫化过程中，进行加热的热源有水蒸气、过热水、热水等，其中应用最广泛的是水蒸气，因其热含量大，且易于调整压力和温度。

1）硫化温度系数　硫化温度系数的定义是“在特定温度下，橡胶达到一定硫化程度所需之时间，与在相差 10℃的温度条件下所需相应时间之比”。硫化温度系数习惯上采用 2.0 或其接近值 1.9～2.1，但实际上硫化温度系数并非在任何场合都保持恒定。首先，它跟胶料配方有很大关系，例如在橡胶与硫黄的混合物中，硫化温度系数为 2.59，但配入促进剂后即为 1.9；另外与生胶类型及硫化条件等也有关，但大体在 1.8～2.5 的范围内。

① 硫化温度系数的应用　硫化温度系数在掌握或调节硫化条件时应用。例如某胶料的硫化温度系数已知，那么如果温度条件有所变动，可以通过它来调整硫化时间。

② 硫化温度系数的测定　硫化温度系数实际上是硫黄和橡胶反应的温度系数，可通过对游离硫的测定（也可以通过定伸强度测定），来获得胶料的硫化温度系数。

2）硫化温度的确定　通常，天然橡胶应取较低温度，合成橡胶因为硫化速度较慢可取较高温度。硫化温度高，硫化速度快，生产效率高；反之，硫化速度慢，生产效率低。若硫化温度系数为 2，温度增高与硫化时间缩短的关系如下：

温度/℃	130	140	150	160	170
硫化时间/min	30	15	7.5	3.75	1.8

在选择温度时，应该考虑胶料的导热性、制品的厚薄及组成等因素。例如硫化温度高低应决定于胶料配方，其中最重要的是取决于橡胶种类和硫化体系。但应注意的是，高温易引起橡胶分子链裂解，乃至发生硫化返原现象，结果导致强伸性能下降（尤其天然橡胶和氯丁橡胶最为显著），因此硫化温度不宜过高。实验表明，各种胶料最宜硫化温度为：天然橡胶不应高于 143℃，丁苯橡胶不应高于 180℃；异戊橡胶、顺丁橡胶不应高于 151℃；氯丁橡胶不应高于 151℃；丁基橡胶不应高于 170℃；丁腈橡胶不应高于 180℃。又如对含有纤维的制品来说，因为高温会破坏纤维的强度，会使纺织物的强力降低，如棉织物若在 240℃连续加热 4 h，则将完全受到破坏，故不易采用高温硫化。因此，对不同的胶料、不同的制品，应通过热学试验具体地求得合理的温度。



由于橡胶本身导热性差，而厚制品导热性就更差，为使制品各部件均匀地达到一致的硫化程度，就要采取较低的温度或者采用逐渐升高温度的方法。同时，由于橡胶是不良导热体，故对厚壁制品来说，采用高温很难使内外层胶料同时达到平坦线范围之内，各种橡胶的耐高温能力高低不一，硫化温度提高到一定程度后，对橡胶性能或多或少带来影响。因此，在选定硫化温度时，对胶种、硫化体系、硫化工艺方法及产品结构都应有所考虑。

① 胶种　从胶种考虑，天然胶的硫化温度一般不宜大于 160℃，例如当天然胶在大于 160℃的温度下硫化时，由于返原现象十分严重，平坦线十分短促，仅 15 s；丁苯胶、丁腈胶可以采用 150℃以上，但不大于 190℃的温度硫化氯丁胶则不大于 170℃。至于像硅、氟等特种橡胶对 200℃的烘箱长时间二次硫化也能承受，而且非如此不足以除尽胶料中的挥发分。

② 硫化体系　硫化体系对十硫化温度也有很大关系。以天然胶为例，采用不同硫化剂时、性能水平有很大的差异。这是因为硫黄交联时，形成的多硫键能较弱所致。这种情况同样存在于合成胶中。

低硫高促的硫化体系也适用于高温硫化。

如上所述，天然胶和丁苯胶通过配方设计后都可适用于高温硫化。配合特点是后效性促进剂（主促进剂）与秋兰姆促进剂（副促进剂）并用。随着硫化温度的提高，天然胶和丁苯胶的力学性能有所降低。但对天然胶来说，采用 155℃左右的温度，还是没有问题的。硫化温度对天然胶及合成胶力学性能的影响见表 4.17-2 及表 4.17-3。

表 4.17-2　硫化温度对天然橡胶力学性能的影响

物理性能 \ 硫化温度	155℃	175℃	195℃
抗张强度/MPa	27.7	25.3	19.4
300%定伸强度/MPa	12.6	10.4	8.5
伸长率/%	480	500	650
硬度（邵氏 A）	56.8	52	43
永久变形/%	18	26	31
基本配方	天然橡胶 100，高耐磨炭黑 50 氧化锌 3，硬脂酸 2 硫黄 2.5，促进剂 CZ0.3 促进剂 TMTD0.1		

表 4.17-3　高温短时间硫化丁苯橡胶的配方及力学性能

	项目	A	B	C
基本配方	丁苯胶 1500	100.0		
	氧化锌	3.0		
	硬脂酸	1.5		
	半补强炭黑	60.0		
	操作油	10.0		
	防老剂 *N*-1，3-二甲基丁基-*N'*-苯基对苯二胺	2.0		
	硫黄	1.8		
	合计	178.3		
	促进剂	A	B	C
	DM	1.2		
	D	0.4		
	CZ		0.65	
	N-叔丁基苯并噻唑次磺酰胺			0.65
	TMTD		0.45	0.45
硫化胶性能（163℃ × 8 min）	门尼焦烧时间（135℃）/min	14.5	13.0	1.5
	正硫化时间（153℃）/min	14.7	11.0	11.2
	300%定伸强度/MPa	7.0	10.5	10.0
	抗张强度/MPa	16.1	16.8	18.8
	伸长率/%	700	450	500
	压缩永久变形/%	30	13	13.6

③ 硫化方法　采用高温硫化（一般以大于 143℃为标准）的工艺方法有注压硫化和电热平板硫化 两者都可采用 160℃甚至更高的硫化温度进行硫化，轮胎工业近年来也倾向于采用高温硫化。另外，以共熔液体为加热介质的连续硫化工艺中，也都采用高温硫化。

在橡胶注压工艺中，由于胶料先经过螺杆的预热和塑化所以可以来用很高的硫化温度（例如 180℃），而对橡胶的复原或过硫影响较少。曾以 160～200℃的硫化温度对产品进行硫化，大大缩短了硫化时间，一般可提高效率 2～15 倍。国产三元乙丙胶，如果用 160℃模压，正硫化时间为 60 min；采用 200℃注压硫化，仅 4 min。至于一般通用橡胶则用 1～2 min 即可。表 4.17-4 和表 4.17-5 为天然胶和丁腈胶在不同温度下注压胶化和模压硫化的对比情况。

表 4.17-4　天然橡胶在不同温度下进行注压硫化与模压硫化的对比

性能 \ 正硫化条件	注射成形				模压
	160℃ × 3 min	170℃ × 1.5 min	180℃ × 0.75 min	190℃ × 0.58 min	150℃ × 9 min
抗张强度/MPa	21.3	21.4	21.4	20.9	21.8
伸长率/%	474	480	479	488	480
永久变形/%	34	30	27	32	32
硬度（邵氏）/度	66	65	66	66	69
撕裂强度/MPa	4.0	3.7	4.3	3.7	3.9
冲击弹性/%	57	55	56	56	51
老化系数（70℃ × 144 h）	0.8	0.83	0.81	0.66	0.75



表 4.17-5　丁腈橡胶在不同温度下进行注压硫化与模压硫化的对比

正硫化条件 / 性能	注射成形				模压
	160℃ × 3 min	170℃ × 1.5 min	180℃ × 0.75 min	190℃ × 0.58 min	150℃ × 9 min
抗张强度/MPa	18.4	18.2	18.7	17.7	17.2
伸长率/%	282	273	310	284	296
永久变形/%	54	4	5	5	
硬度（邵氏 A）	73	72	75	72	73
撕裂强度/MPa		3.5	3.3	3.3	3.1
冲击弹性/%	34	31	30	30	24
老化系数（70℃ × 144 h）	0.81	0.84	0.72	0.78	0.78

1.3.4　硫化时间

（1）正硫化时间

在硫化过程中，橡胶的性能是硫化时间的函数，也就是说各种性能均随硫化时间而变。为了保证制品的质量，硫化时必须保证所有各部位都达到正硫化，从而制得硫化程度适宜、内外硫化程度均匀、外观质量最好的优质制品。硫化时间是完成硫化反应过程的条件，由胶料配方、硫化温度和压力决定。对于给定的胶料来说，在一定的硫化温度和压力条件下，有一最适宜硫化时间（即正硫化时间），时间过长产生过硫，时间过短产生欠硫。过硫和欠硫都使制品性能下降。时间的长短需视不同种类的制品，通过试验进行测定。

按照上述正硫化概念，正硫化时间必须根据胶料的各项力学性能指标综合考虑，但因为橡胶的各项性能指标往往不会在同时间达到最佳值。因此，实际上只能根据某些主要性能指标来选择最佳点，确定正硫化时间。显然，这种正硫化时间只具有工艺意义，故常称为工艺正硫化时间。

（2）正硫化时间的确定

硫化是化学交联反应过程。硫化反应动力学的研究结果表明，交联键的生成速度基本上符合一级反应方程式，即

$$\frac{dV_u}{dt} = K\ (V_{u\infty} - V_{ut}) \tag{4.17-14}$$

积分式为

$$V_{ut} = V_{u\infty}[1 - e^{-k(t-t_i)}] \tag{4.17-15}$$

式中，K 为交联反应速度常数；t 为硫化时间；t_i 为硫化诱导时间；V_{ut}为交联密度；$V_{u\infty}$为最大交联密度。

按照式（4.17-15），可得到如图 4.17-6 所示的交联反应动力学曲线。从曲线可见，交联反应自 t_i 开始，交联密度成直线增加，最后达最大值。

从硫化反应动力学可知，所谓“正硫化”应该是指胶料达到最大交联密度时的硫化状态。所以，“正硫化时间’是指达到最大交联密度时所需要的时间。显然，由交联密度来确定正硫化是比较合理的，这已成为现代各种硫化测量技术的理论基础。为了与习惯上的工艺正硫化相区别，可称之为理论正硫化。

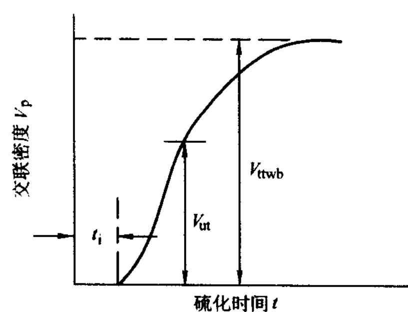


图 4.17-6　交联反应动力学曲线图

相对应的硫化时间，称为正硫化时间。如果少于正硫化时间，性能未达到这种程度者叫欠硫。超过正硫化时间，致使性能显著下降的叫做过硫。在正硫化前后仍能保持良好性能的一段时间称为硫化平坦性，在硫化平坦性区间的橡胶仍具有接近正硫化性能的特性。显然，硫化平坦性越好，工艺上越容易实现。

在工业生产中，正硫化时间通常是以抗张强度到达最高点略前的时间为准，或取定伸曲线迅速下降的那个转折点，也有取抗张积最高值的。当然，具体还得看产品的要求，例如对某些受撕裂机会比较多的产品来说，应考虑抗撕强度的最高值。也有从综合平衡角度考虑的加权平均时间，如式（4.17-16）所示

$$正硫化时间 = (4T + 2S + M + H)/8 \tag{4.17-16}$$

式中，T 为抗张强度最高值对应的时间；S 为压缩变形率最低值对应的时间；M 为定伸强度最高值对应的时间；H 为硬度最高值对应的时间。

另一种确定正硫化时间的方法是等效硫化时间法。等效硫化时间也可用来确定厚制品的工程正硫化时间，即将制品的硫化效应换算为胶料试片的等效硫化时间 τ_E，检验它是否达正硫化。换算公式如（4.17-17）所示

$$\tau_E = \frac{E}{I_t} \tag{4.17-17}$$

式中，τ_E 为试片的等效硫化时间；E 为制品的硫化效应；I_t 为试片在 t 温度的硫化强度

计算出 τ_E 便可直接与由试片测出的正硫化时间比较。只要 τ_E 落在试片的最小和最大正硫化时间范围内，就说明制品已达正硫化。

（3）影响正硫化时间的因素

1）缩短硫化时间的途径　缩短硫化时间是近年来橡胶工业的发展趋势之一，其途径主要有两个：调整硫化体系，以超速促进剂 TMTD 与后效性促进剂并用的办法，可以在缩短硫化时间的同时，减少焦烧危险；提高硫化温度，实行“高温短时间”硫化。胶鞋生产方面已经成功地采用了这一经验，例如硫化温度当由 134℃提高到 138℃时，工农雨鞋的硫化时间可从 55 min 缩短到 40 min，女式轻便雨靴从 52 min 缩短到 35 min。

2）制品厚度的影响　根据硫化理论，硫化效应 E 是硫化强度 I 与硫化时间 $\tau_2 - \tau_1$ 的乘积，如式（4.17-18）所示

$$E = I\ (\tau_2 - \tau_1) \tag{4.17-18}$$

对于厚壁制品来说，由于各层温度不同，所以在相同的硫化时间下所得的各层硫化效应亦不等，这就有必要从各层硫化效应换算成等量时间，然后从中选出处于各层胶料最大与最小硫化效应范围内的硫化时间，作为工艺上控制的硫化时间。所以对于厚壁制品来说，要制定适当的硫化时间，必须先找出各层的硫化效应的等量时间。而要算出等量时间，

则必须知道各层温度。

各层温度一般可以用热电偶测温法测得，但是对尚处于试验设计阶段的产品，则必须通过橡胶导热的计算，这样就牵涉到胶料导温系数、密度、热导率等。

3）多层胶料制品硫化时间的确定　根据橡胶制品各层胶料的平组硫化范围，通过硫化效应的计算和实际测温，来调整硫化条件。在该条件两制品各部件的硫化效应部处于最大硫化效应与最小效应之间。一般说来，应尽可能取接近最小硫化效应的硫化时间，此外还要注意以下几点：制品的最大硫化时间，要考虑制品的后硫化现象；制品最难受热部位的硫化时间，应大于胶料的最小硫化平坦时间；制品的最短硫化时间，因为要考虑到硫化滞后现象；硫化开始时的升温快慢由制品厚度及导温系数决定，凡是制品的厚度愈大、导温系数愈小、传热愈慢的，则升温过程应愈慢，反则反之；硫化条件若需更动，必须先计算出硫化效应和等量时间。

综上所述，硫化温度和硫化时间是互为制约的。它们的关系可用硫化温度系数表示。硫化温度系数表示胶料在硫化温度相差为10℃时相应硫化时间变化的关系。长期实践表明：对大部分橡胶胶料，硫化温度每增加温度10℃，硫化时间缩短1/2；反之温度降低10℃，硫化时间延长一倍。硫化温度系数一般在1.8～2.0之间，随胶料不同和硫化温度变化，硫化温度系数亦随之变化。

1.3.5　硫化压力

1）硫化压力的作用及方式　硫化压力系指硫化过程中橡胶制品单位面积上所受的压力大小。在大多数场合下，橡胶制品硫化都需要施加压力，即压力是橡胶硫化的一个条件。一般而言，常压硫化只适用于薄壁制品，如胶布的热空气硫化。一般橡胶制品胶料在硫化过程中，原来的微量水分及硫化反应产生的气体释出，产生内压力，因此必须在硫化过程中施加大于胶料可能产生的内压力。在常压下硫化，胶料加入石膏、氧化钙可以防止气泡产生，而高压硫化不仅能消除气泡，又可提高硫化胶的致密性，如表4.17-6所示。

表4.17-6　硫化压力与胶料密度的关系

硫化压力/MPa	胶料密度/（kg/m³）
7.0	1 160.3
14.0	1 161.3
35.0	1 161.1
70.0	1 160.9

由表4.17-6可知，硫化压力增加，密度有所升高，但也有极限。研究表明，高温高压会使某些高聚物交联或裂解，因此生产上应根据产品要求，适当满足工艺要求。过高压力会增加工厂设备及维修费用。

因此，硫化压力的作用，主要在于使胶料致密，充满模型，渗入纤维中，并提高硫化橡胶的物理力学性能和制品的坚牢性。具体表现在以下几点：①防止胶料气泡的产生，提高胶料的致密性；②促进胶料在模内的流动，使迅速填满模腔；③提高胶料与模具表面的附着力，得到清晰的花纹及光滑表面；④有助于提高硫化胶的力学性能；⑤提高产品的耐屈挠性。

硫化加压方式有三种：一是由液压泵把压力提供给平板压力机，由压力机再传递给模具，再由模具传递给胶料；二是内硫化介质直接加压，例如利用蒸汽压力加压；三是内空气压缩机提供压力，再输送给硫化容器中的胶料。

2）硫化压力的确定　一般说来，硫化压力的选取应根据产品类型、结构、配方、可塑性、工艺条件等因素决定。工艺上原则上遵循下列规律：胶料流动性小者硫化压力应大些，反之压力可小些。产品厚度大、层数多、结构复杂的需要较大的压力。又如采用注压工艺，胶料的坟模全靠注射力来进行，所以需采用高达120～150 MPa的高压。总的来说压力对成品质量起重要作用。硫化压力对硫化速度则影响很小，基本上不予考虑。

不同硫化工艺采用硫化压力如表4.17-7所示。

表4.17-7　不同硫化工艺采用的硫化压力

加压方式	硫化工艺过程	压力/MPa
模具或平板加压	模型制品硫化	24.5
	传动带硫化	0.9～1.6
	运输带硫化	1.5～2.5
	注射制品硫化	120～150
	汽车外胎硫化（过热水加压）	2.2～4.8
	汽车外胎硫化（外模加压）	15.0
硫化介质加压	汽车内胎蒸气硫化（蒸气加压）	0.5～0.7
	胶管蒸气硫化（蒸气加压）	0.3～0.5
	胶鞋蒸气硫化（蒸气加压）	0.2～0.4
	胶布蒸气硫化（蒸气加压）	0.1～0.3
不加压	胶布热空气连续硫化	常压
	红外线硫化	常压

加压的方法有水压、油压、机械压力及压缩空气压力各前三种适用于较高的和稳定的压力，后一种适用于较低的短时快速加压。

实际上，施加压力大小应考虑加工温度条件，因为温度的高低对胶料黏变有较大影响。例如，胶料在100～140℃温度时压模，施加2.5～5.0MPa的压力，才能保证胶料充满模型，获得复杂花纹轮廓。假如在40～50℃下压模，则压力要提高到55.6～80 MPa。

在一定压力范围内提高压力，可提高橡胶与帘布层密着力和曲挠性能。表4.17-8说明水胎内压力增加，外胎内层帘布耐曲挠性能也增加。

表4.17-8　硫化压力与帘布层耐曲挠性能

硫化压力/MPa	帘布层曲挠到破坏次数
1.6	46 500～47 000
2.2	90 000～95 000
2.5	80 000～82 000

实验也证实，硫化胶的其他物理性能都随硫化压力增加而增加：例如5.0 MPa的压力硫化的轮胎，耐磨性要比压力为2.0 MPa时提高20%，如图4.17-7所示。

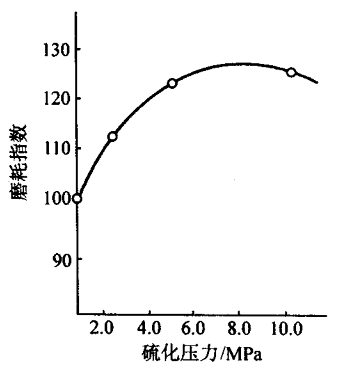


图4.17-7　硫化压力对橡胶耐磨性能的影响



1.3.6 厚制品硫化条件的确定及调整

由于厚制品在硫化中各层温度不同，故在相同的硫化时间内，各部件的硫化程度不一样，这就有必要将各部件的硫化效应换算成等量硫化时间，然后从中选出处于各层胶料最大与最小硫化效应范围内的硫化时间，作为工艺控制的正硫化时间。

厚制品正硫化时间确定的具体步骤如下：①先要测出外胎各部件胶料的硫化温度系数和硫化平坦范围；②按各部件胶料的情况和长期积累的实践经验，拟定一个初步的硫化条件；③用热电偶测定外胎在硫化过程中，各部件的温升情况，并求出各部件相应的硫化效应。

实际生产中，一般采用硫化效应法确定厚制品的硫化条件。即厚制品硫化条件的确定必须首先计算出各层次的硫化效应，然后控制硫化条件，使胶料的试片处于最小硫化效应和最大硫化效应之内。使内层的硫化效应大于试片最小硫化效应，外层的硫化效应小于试片的最大硫化效应。为了计算各层的硫化效应。必须首先知道各层的温度。各层的温度一般可以用热电偶测知，也可用热传导方法求得。

热电偶测温方法很简单，是在制品各预定部位埋入一对热电偶，经同温层导线引出并接上毫伏计，如图 4.17-8 所示。

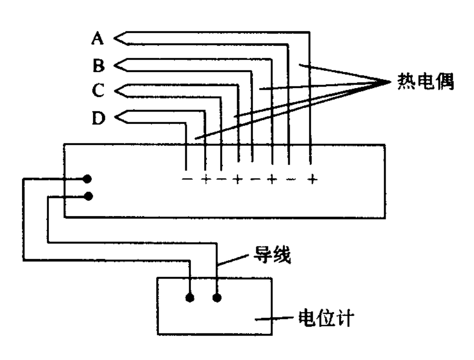


图 4.17-8 制品厚度温度的测定

从制品加热起，每经一定时间间隔测温，并连续记下温度变化，就可测得厚制品内部温度随时间的变化。将 t 对 τ 作图，可得一条温度-时间曲线，图 4.17-9 说明了制品内部在整个硫化过程中温度的变化情况，是时间的函数。

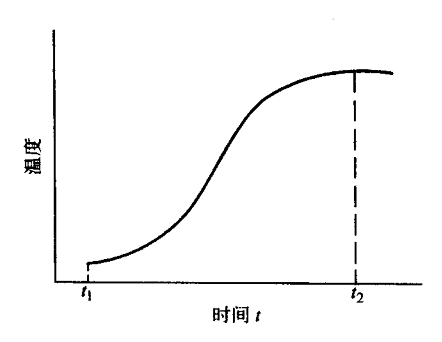


图 4.17-9 由热电偶测得的制品内层温度-时间曲线

把测得的温度数据代入硫化强度的计算公式，就可得到各段时间的强度 I。将 I 和 t 作图，同样得到一条硫化强度的变化曲线，如图 4.17-10 所示。由图可见硫化强度 I 也是时间 t 的函数。图中曲线所包围的面积（图 4.17-10 的阴影部分）即为硫化效应 E，如用积分式表示，则为

$$E = \int_{\tau_1}^{\tau_2} I \mathrm{d}\tau \qquad (4.17\text{-}19)$$

解出上式，就可求得厚制品硫化时的硫化效应 E。

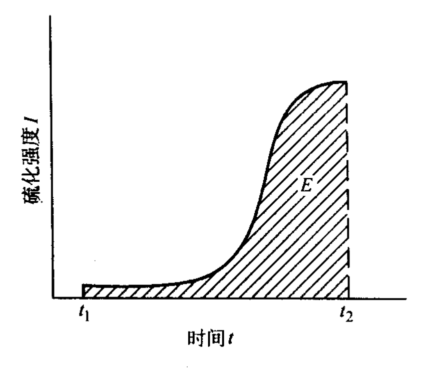


图 4.17-10 硫化强度和硫化时间的关系曲线

积分式（4.17-19）可化为近似式计算，即

$$E = \Delta\tau\left(\frac{I_0 + I_n}{2} + I_1 + I_2 + \cdots + I_{n-1}\right) \qquad (4.17\text{-}20)$$

式中，$\Delta\tau$ 为测温的间隔时间（一般为 5 min）；I_0 为硫化开始温度为 t_1 硫化强度；I_1 为第一个间隔时间温度 t_1 的硫化强度；I_n 为最后一个间隔时间温度 t_n 的硫化强度。必须注意，厚壁制品应将后硫化因素考虑进去，后硫化效应面积为 E_B，其总硫化效应面积为 $E_A + E_B$，如图 4.17-11 所示。

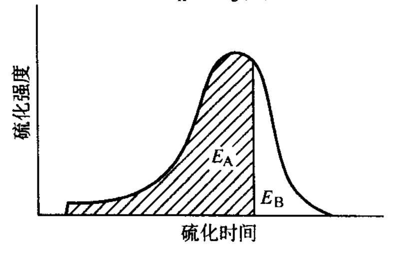


图 4.17-11 硫化效应面积示意图

E_A—硫化效应面积；E_B—后硫化效应面积

最后，将上述步骤求出的厚制品内层硫化效应与该胶料在试验室中以 t 温度硫化所得的硫化效应作比较。如厚制品的硫化效应是处于试片的最大和最小硫效应之间，就说明制品的硫化条件是合适的，否则就要重新调整，直至合适为止。

2 常见硫化缺陷及解决措施

橡胶制品的质量控制，一般分为两部分：一是制品的尺寸控制，制品的规格尺寸主要由模型加工和胶料收缩率来控制；二是制品外观质量控制，对制品不同部位的要求是不同的，例如密封制品的密封工作面要求就比非工作面严格得多，不允许有杂质嵌入，不允许表面毛糙、严重缺胶、有裂痕及气泡等。因此，在生产中对于常见的几种缺陷必须加以克服，以保证质量。而硫化过程作为橡胶加工的最后一道工序，对橡胶制品的质量保证也起到了决定性作用，由于硫化中产生各种毛病的原因是错综复杂的，必须进行具体分析、有的放矢地加以解决。

2.1 硫化工艺中的几个问题

2.1.1 焦烧

橡胶的焦烧是指胶料在混炼、压延或压出操作中以及在硫化之前的停放期间出现的早期硫化。而橡胶在储存过程中的焦烧，也称作储存自硫。橡胶与硫化剂、促进剂及其他配合剂混合后，就开始了它的受热历史。热历史是指混炼胶到达某一时间为止的热累计量，是一项动态指标。热历史还受温度的影响，是混炼胶的时间-温度积累效应。随着热历史的增加，胶料的剩余燃烧时间愈来愈少，距离焦烧起点（交联开始）就愈来愈近。混炼胶料在混炼、停放、热炼、压



延、压出、打浆、成形及硫化前的操作过程中，都受到热的作用，使热历史不断增加。如果这种热历史增加过快，以致在硫化前就出现了交联，这就是焦烧。

混炼胶焦烧与硫化体系等因素有关，常见的焦烧原因有：①在配方设计方面，如果促进剂用量过多，装胶容量过大，易焦烧；②工艺方面，如果炼胶、热炼或成形温度过高，混炼不均匀，从而导致促进剂局部集中以及冷却不充分就下片，易焦烧；③设备方面，如果冷却系统设计不合理，易焦烧；④管理方面，如果胶料停放过久，停放地点温度过高以及未能贯彻胶料先炼先用的原则等，易焦烧。另一方面，焦烧的实质是过早的交联反应，而交联速度与温度成比例，因此在夏季焦烧的可能性比冬季多。

焦烧现象会给加工带来困难（包括胶料的塑性下降、流动性丧失等）。胶料焦烧带来的问题包括：压缩收缩性和压延效应增大；压延伸长减小，压延和压出表面粗糙，溶解和黏合面海绵胶不易发泡。

由于焦烧与配合和加工条件都有关系，因此防焦烧措施应该是多方面的。在配合上，硫化体系的制定要适宜，焦烧敏感性大的胶料应该在夏季适当减少促进剂用显或加配防焦剂。胶料焦烧特性可通过门尼焦烧时间来控制：

挤出用　　不少于 25 ~ 30 min
压片用　　不少于 20 ~ 25 min
擦胶用　　不少于 20 ~ 25 min

另外还需注意胶料的管理。根据热历史长短来决定使用的先后次序以及注意返回胶的掺用比和管理。

2.1.2 硫化收缩率

橡胶硫化后的收缩率（相对模型尺寸而言）一般为1.5% ~ 3%，这对于模具设计来说是必须掌握的参数。制品收缩值 C 可按式（4.17-21）计算

$$C = \frac{A_z - A_m}{A_m} \tag{4.17-21}$$

式中，A_z 为室温时测得的硫化制品尺寸；A_m 为室温时测得的模具型腔尺寸。

硫化收缩可以使橡胶制品便于出模，但不利于制品尺寸公差的掌握。

采用较低的硫化温度和较高的填充剂用量都有助于降低收缩率。但对一般橡胶来说，塑炼时间长短对收缩率并无影响，而对于硅橡胶而言，出于在二段硫化中低分子物的挥发，在一定范围内，收缩率随硫化时间而增加。

填充剂的用量和种类对收缩率影响很大。填充剂用量愈多，收缩率愈小，这是因为填料的线胀系数基本上与金属（模具）材料相接近，比橡胶少得多，如表 4.17-9。

硫化温度对橡胶制品的收缩率影响也很大，同时，不同橡胶品种的收缩率有很大差别，各种橡胶在填充 20 份半补强炭黑的情况下，以不同硫化温度硫化时，所得硫化胶的收缩率的大小顺序是丁苯胶 > 天然胶 > 氯丁胶，如表 4.17-10 所示。

表 4.17-9　常用橡胶、填充剂、金属的线胀系数

原材料	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$
天然胶	216
丁苯胶	216
丁腈胶	196
氯丁胶	200
丁基胶	194
填充剂	5 ~ 10
钢	11
轻金属	22

表 4.17-10　不同橡胶以不同温度硫化时收缩率

/%

硫化温度/℃	氯丁胶	丁苯胶	天然胶
126	1.48	2.21	1.82
142	1.73	2.48	1.06
152	1.94	2.68	2.08
162	2.07	2.87	2.18
170	2.16	3.00	2.28

2.1.3 启模与脱模

理想的启模方式是冷启模，因为尽管开模时硫化加热已经终止，但是橡胶分子内部积聚的热量一时还散发不出去，而橡胶分子仍处于高温下的剧烈运动中，如果立即启模，分子活动突然增大，遇冷空气后即局部冷却，与后冷却的部分形成凝聚不均匀，引起发脆和变形，松易造成机械损伤如崩花、裂口，故必须冷却到适当程度，才能保证质量。如轮胎在启模前要用冷水冲淋，使其降温到 75℃以下。

为防止胶料硫化时粘模，便于脱模及促进胶料在模型表面流动，硫化前应在半成品表面涂敷粉状或液体隔离剂，常用的固态隔离剂有滑石粉、云母粉、硬脂酸锌。近年来发展的乳化硅油或硅胶溶液，具有良好的隔离效果，同时分解残留物少，对模具的净洁与保养有利，产品光亮美观。

2.1.4 模具温度

模温根据胶料硫化速度的快慢、胶料流动性及制品结构而定，适当提高模温可以帮助胶料流动，但太高又会导致早期硫化，造成外观缺胶、明疤、痕纹等质量问题，所以模温以 60 ~ 80℃为宜。

2.2 常见质量缺陷与改进方法

硫化工艺与胶料的流动性、热历史的关系极为密切，同时跟热能提供、硫化设备等合理与否也有很大关系，如果忽视其中一个方面，就会造成质量问题。常见的质量缺陷与改进方法如表 4.17-11 所示。

表 4.17-11　常见硫化质量问题、成因及解决方法

缺陷	产生原因	改进方法
缺胶	1）橡胶与模具表面之间的空气无法溢出 2）压力不足 3）胶料流动性差 4）模温过高 5）胶料的焦烧时间过短 6）装料量不足	1）加开溢气槽或改进模具结构 2）加压后回松让空气溢出 3）提高压力 4）胶料表面涂洒硬脂酸锌及提高胶料的可塑性 5）胶料中加石蜡 6）调整配方，减慢硫化速度 总之，主要抓住废胶边分析，废边少而薄并均匀，是胶料不足；废边过厚、环状产品接头缺胶，则使胶料尺寸不合理；模具深处胶料不足则是由于合模速度太快或流动性差引起的，应采取慢合模或烘热毛坯等方法



续表 4.17-11

缺陷	产生原因	改进方法
对合线开裂	1）液压不足或波动 2）焦烧时间过短 3）坯料或模具沾染油污	1）加压，检查液压系统 2）调整硫化体系 3）作好半成品及模具的清洁工作
起泡、发孔、呈海绵状	1）欠硫或硫化压力不足 2）挥发分或水分太多 3）模具内积水或被污染 4）挤出或压延中夹带空气 5）硫化温度过高	1）提高压力 2）调整配方 3）坯料预热干燥 4）改进压延、挤出条件 5）进模具前用针挑破气泡 6）增加合模后的回松次数
皱皮、重叠或表面开裂	1）硫化速度过快，流动不充分 2）模具不净 3）成形形状不合理 4）隔离剂选用或涂擦不当 5）放气不适当	1）调整配方 2）清洁模具和半成品 3）改变成形形状，使各部位同时与模具接触 4）减少隔离剂用量 5）探索适当的放气时间
喷硫、喷霜	1）欠硫 2）某种配合剂用量超量 3）混炼温度过高	1）增加硫化时间 2）调整配方 3）调整混炼工艺条件
色泽不均匀	1）升温过快 2）硫化中压缩空气带水 3）平板温度不均匀	1）适当降低升温速率 2）压缩空气经过干燥处理
撕裂	1）过硫 2）模具温度过高 3）脱模剂不足 4）出模方法不好 5）模具结构不合理	1）降低硫化温度；缩短硫化时间；调整配方 2）冷启模 3）在易断处多涂脱模剂 4）改变启模及取出方式
分层	1）表面污染 2）喷霜	1）保持半成品清洁 2）减少喷霜物的用量

编写：杨 其（四川大学）



第18章　胶粉的制造与应用

1　制造方法

用废旧橡胶制备胶粉时，一般需要先将废橡胶制品中的金属、纤维等非橡胶成分去掉，并切割成一定大小的胶块，然后采用一定的工艺将胶块粉碎成所需粒径的胶粉。按胶粉粒径的大小，一般可将其分为：粗胶粉（1.50～0.50 mm）、细胶粉（0.50～0.30 mm）、精细胶粉（0.30～0.075 mm）以及超细胶粉（0.075 mm 以下）。根据橡胶所处条件的不同，粉碎的方法主要有以下几种类型。

1.1　常温粉碎法

常温粉碎法是在常温条件下直接将橡胶进行粉碎的方法。常温粉碎法中最常见的是常温辊轧法，即先用粗碎辊筒粉碎机将废橡胶粗碎成粒径为 20 mm 左右的粗胶料，然后用细碎辊筒粉碎机［一般辊筒速比为 1:（3～10），后辊转速为 40～50 r/min，辊筒直径为 50.8～61 cm］细碎，再经各级磁选和筛选，得到粒径为 0.30～1.4 mm（12～47 目）的胶粉成品。此法所用设备简单，经济合理。日本神户制钢所发明的轮胎连续粉碎技术，所用设备与常温辊轧法截然不同，但也需要粗碎和细碎两道工序，制备的胶粉粒径与辊轧法相差不大。常温辊轧法的粉碎机理是通过剪切力对废橡胶进行切断、压碎。因此，常温辊轧法的胶粉粒子表面凹凸不平，呈撕裂状态，而使胶粉粒子表面积大，有利于活化。该方法制备的胶粉用于混炼胶时与其他方法制得的同等粒径的胶粉相比，所得硫化胶的性能几乎没有差异。该方法生产胶粉的特点是设备磨损严重，故需使用带有高耐磨切削元件的设备，同时能量消耗多。尽管如此，它仍是目前采用的最主要方法。常温粉碎机除采用辊筒外，还有不少采用了刀式切碎和齿盘磨碎等非辊筒粉碎的方式，可达到粗碎或细碎的效果。

常温高速粉碎法为大幅度提高粉碎效果，采用的炼胶机辊筒线速度高达 50 m/s，可以产生很强的剪切力，制得胶粉的平均粒径可达 0.07～0.08 mm。

高压粉碎法的粉碎原理有所不同，该法是将废橡胶置于专门设计的刃具内，在高压作用下流过刃具的许多孔洞而被轧碎成细小粉粒。高压粉碎法可避免摩擦生热和能量损失，材料温升小，具有节能的优点。高压粉碎法可制得粒径为 5 mm以下的胶粉，也可再用于进一步的细碎。

挤出机粉碎法主要通过较大的压缩力及剪切力的共同作用而将废胶块粉碎，如利用正旋转、严密啮合的双螺杆挤出机可以制备粒径为 0.01～0.20 mm 范围的橡胶粉。废橡胶的粉碎可以采用双螺杆挤出机，也可采用单螺杆挤出机。这种粉碎方法具有工艺简单，设备投资少，能够连续生产，能量消耗较低，生产效率高和成本低的特点，同时胶粉颗粒较小，胶粒呈破絮状。我国也通过带有低温冷却水的双螺杆剪切挤出设备一次加工制得精细胶粉。

1.2　低温粉碎法

低温粉碎法是在低温冷冻条件下直接将橡胶进行粉碎的方法。通过冷冻，可以使橡胶温度降至玻璃化温度以下，非常显著地提高粉碎效果，从而得到细分散的胶粉；可以更方便地将胶粉中的硫化胶粉末、金属、织物分开；而且还不会排出气体和引起火灾。

低温粉碎法可以采用液氮制冷，其制冷温度为 -196℃，粉碎机械多采用锤式粉碎机或辊筒粉碎机等进行。同常温粉碎法相比，低温粉碎法生产能力大，制备的胶粉粒径小，成品胶粉的粒径为 0.075～0.30 mm（47～200 目），并可以制备常温法不能制备的胶粉品种。低温粉碎法制得的胶粉表面光滑，边角呈钝角状态，故其热、氧老化的程度小，性能较好，使用范围广。低温粉碎法不如常温法的地方是胶粉表面光滑、孔隙少，往往要求加入添加剂；同时液氮冷冻法的液氮消耗量达到 0.5～1.0 kg/kg 胶粉，因此降低液氮消耗量以降低能耗是液氮低温粉碎法面临的重要技术问题。液氮低温粉碎废橡胶制备胶粉，可以采用整个胶粉生产过程均在低温条件下进行的方式，即将废橡胶在冷冻状态下进行破碎、粗碎及分离除去金属和纤维等工作，然后继续进行冷冻细碎。也可将常温粉碎与低温粉碎相结合，以降低液氮消耗量和生产成本，即在常温下进行粗碎及分离后，再将粗胶粉进行冷冻细碎。在国内，由于液氮价格较高，用液氮制冷的低温法生产胶粉受到一定的限制。

空气制冷的低温粉碎法不用液氮，具有节能降耗、无环境污染、工艺流程较简单、产量高、成本较低等优点，已取得了较好的效果。这种方法通过压缩空气膨胀做功，将空气温度降低，获得 -150℃左右的低温，可以将胶粒冷冻到 -80℃以下，然后用低温粉碎机进行粉碎。空气冷冻粉碎制备胶粉通常是将废轮胎在常温下破碎、粉碎至 8～10 目的胶粒，除去金属和纤维后，再冷冻到玻璃化温度以下通过低温粉碎机进一步粉碎，并可按细度筛分为 40 目、60 目、80 目等成品。空气制冷粉碎胶粉具有纤维含量低、粒径小、粒子呈圆球形、活性较大等特点。

1.3　超细胶粉粉碎法

除将橡胶直接进行粉碎外，也可在介质作用下使用胶体磨进行研磨粉碎等，以得到粒径小于 0.075 mm（200 目以上）的超细胶粉。如英国橡胶塑料研究所发明的超细胶粉粉碎法（RAPRA 粉碎法），可以制得粒径为 0.002～0.020 mm 的超细胶粉。某些化学试剂能使废橡胶发生化学溶胀，使橡胶拉伸强度下降有利于粉碎，但没有改变橡胶的弹性。超细胶粉粉碎法通常使用的设备是磨盘式胶体研磨机，废橡胶碎块被送入两个磨盘之间的磨腔内碾磨粉碎成胶粉，为保持橡胶的物理力学性能，生产温度需严格控制在 100℃以下。超细胶粉粉碎法所制胶粉的粒径小，表面积大，粒子表面为凹凸形，呈毛刺状，故胶粉的补强效果很好，但其成本较高。

超细胶粉粉碎法采用的主要方式有三种。第一种是使粗胶粉吸收 3%的脂肪酸而发生塑化，接着一面在辊式磨机上进行塑炼，一面撒入固体苛性碱，以便脂肪酸与固体苛性碱充分发生反应，使得胶粉变脆，然后加水并投入到磨盘式胶体研磨机，在高速剪切作用下进行粉碎，得到乳化膏状的水分散体，再用盐酸等电解质凝聚后，经离心机分离、水洗、脱水、干燥即得超细胶粉。第二种是在粗胶粉中加入四氢呋喃、三氯甲烷或丁酮等极性溶剂使胶粉溶胀、软化，然后用磨盘式胶体研磨机粉碎，再将溶剂分离除去即得超细胶粉，在胶粉中粒径小于 0.02 mm 的粒子可达 90%。第三种方法不使用可能引起废橡胶脱硫等作用的任何化学药品而只使用水，是用大量的水把粒径为 0.42 mm 的粗胶粉输送到磨盘式胶体研磨机中进行纯机械粉碎，水与粗胶粉的质量比一般以 3:1 为宜，磨细后的产物经过滤、脱水和干燥即得超细胶粉，其粒径大约 90%在 0.02 mm 以下。



2　胶粉的直接应用

不同粒径的胶粉具有不同的用途，按粒径大小分别为：

(1) 粒径为1.0~6.0 mm的胶粉，可与聚氨酯混合用于运动场、健身房地坪、幼儿园活动场地、学校操场、花园小径的铺设，也可用于制造地砖和隔音、隔热等材料。

(2) 粒径为0.50~1.0 mm的胶粉，用作再生胶原料及与沥青混合用作铺路材料。

(3) 粒径小于0.50 mm的胶粉，可作为填料直接加入橡胶使用。粒径在0.30~0.50 mm的胶粉，按10%~20%配合量加入混炼胶，其力学性能稍有下降，但可改善胶料的挤出、压延工艺性能；粒径小于0.30 mm的胶粉，可以100%的配合量用于实芯轮胎和减震橡胶制品；粒径小于0.02 mm的超细胶粉，以30%的配合量用于轮胎胎面，不会影响其力学性能。

2.1　轮胎等橡胶制品

在各类橡胶制品中使用一定量的废胶粉，可以降低含胶率，节约生胶，降低生产成本。在胶料中掺入适量的硫化胶粉，硫化胶的拉伸强度会略有下降，但制品的耐屈挠龟裂和抗裂口增长等性能则有所提高。使用胶粉还会给橡胶加工性能带来好处，胶料流动性得以改善，同时还可使半成品收缩率减少，挺性增加，裂口疤痕减少，产品外观提高等。此外，胶粉应用于橡胶工业中还有利于实现生产的自动化和连续化。发达国家已普遍用硫化胶粉代替再生胶，以降低橡胶制品的生产成本和保持其物理力学性能。

胶粉主要原料来源为废旧轮胎，因此，将胶粉掺入轮胎胶料中作填料是最适宜的。将普通胶粉直接加入轮胎胶料中，不仅具有较好的经济效益，而且可改善轮胎的某些性能，国外的公司已成功地将胶粉应用于轮胎制造中。我国也尝试在轮胎生产中应用胶粉作填料，发现适量胶粉对成品轮胎的性能影响不大，同时胶料的加工性能等有明显的改善。在轮胎胎面胶中添加5份粒径为0.85 mm的胶粉以制造载重汽车轮胎和乘用汽车轮胎，其性能与未加胶粉胎面胶的性能比较见表4.18-1。从表中可以看出，添加胶粉后，胎面胶的力学性能变化不大，而耐磨性有明显的增加。试验表明添加胶粉的轮胎与未加胶粉的轮胎相比，载重汽车轮胎行驶里程提高了24%。乘用汽车轮胎行驶里程则提高了8.3%。在拖拉机轮胎胎冠胶中掺入10份60目普通胶粉，试验结果也表明，胶料的加工性能良好，成品性能超过国家标准的规定。已有试验结果表明，在汽车轮胎胎面胶掺入10份80目左右的精细胶粉，其综合物理性能与未加胶粉的胶料很接近，轮胎在高频变形下的抗疲劳性能提高、滞后损失减小、生热降低，可有效地提高行驶里程。

表4.18-1　胶粉对胎面胶的性能影响

性能	载重汽车轮胎胎面胶		乘用汽车轮胎胎面胶	
	0份胶粉	5份胶粉	0份胶粉	5份胶粉
300%定伸应力/MPa	8.04	8.04	11.08	10.79
拉伸强度/MPa	18.34	17.16	18.83	17.65
扯断伸长率/%	540	585	475	465
撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	63.74	61.78	86.30	84.34
抗裂口增长/千次	86	92	20	22
磨耗量/$cm^3 \cdot (kW \cdot h)^{-1}$	250	263	196	204
收缩率/%	8	6	10.5	7.0

在胶带、胶管、胶鞋及工业橡胶制品中掺入适量胶粉作填料，可以节约生胶用量、降低生产成本，同时可提高制品的耐屈挠龟裂和抗裂口增长性能及改善胶料的加工性能，显示出良好的经济效益。尤其对某些特种高性能橡胶制品，如氟橡胶、氢化丁腈橡胶和硅橡胶制品，若掺入适量同胶种胶粉，经济效益将更为显著。在运输带的覆盖胶、底层胶，胶管的内外层胶，以及模压制品中，均可以较大比例掺用精细胶粉。

2.2　路面铺装材料

胶粉是一种高弹性材料，在很宽的温度范围内均具有良好的弹性和延伸性能，且具有耐磨、抗滑等性能，同时废胶粉中含有的多种防老剂等成分有利于提高铺路材料的耐候性和抗老化能力。因此，将胶粉与其他铺路材料混合用于路面铺装极为适合，能够明显地提高路面的质量并延长其使用寿命，如在高速公路、飞机场、运动场、球场、人行道等方面都有广泛的应用。

废胶粉改性沥青可增强韧性，有效地吸附沥青中的油蜡，增加沥青的黏度及对基料的吸附性、粘接性。改性材料不仅价格便宜，其性能优于使用SBS的材料。在沥青中加入一定量的废胶粉后，其低温变形能力明显提高，脆化温度降低，同时其软化温度也有所提高。用橡胶沥青拌制的混合料，由于提高了高温稳定性和低温抗裂性，可防止或减少路面的夏季变软发黏和冬季易开裂。所铺路面可做到高温(80℃)不熔化，低温(-35℃)不脆裂，路面厚度比普通沥青路面减薄一半，其使用寿命却相当于普通沥青路面的2倍。在美国、加拿大、日本、韩国、俄罗斯等国已成功地将废胶粉改性沥青用于高速公路或高等级公路铺装，我国也进行了实际铺装公路的应用。用废胶粉与沥青、沥青油和凝聚剂等混合铺装的公路，具有耐磨、防冻、防湿滑、稳定性好、价格低廉以及维修费用低等优点，汽车在此路面上行驶，具有平稳、舒适、交通安全性好，噪声低等优点。用废胶粉与沥青、碎玻璃一起铺设的道路，路面硬度较高。同样，用胶粉、沥青混合材料来铺装飞机场跑道，可增加跑道的弹性和地面摩擦性，从而使飞机起落平稳、安全可靠性提高、跑道缩短及使用寿命延长。

用胶粉与聚氨酯混合材料铺装运动场，具有能保证比赛安全，又可提高运动成绩的优点。国际田径比赛场地均系塑胶跑道，我国举办的亚运会，其田径赛场的塑胶跑道使用了50%的胶粉。用于建造网球场、高尔夫球场等时，对混合材料的要求较高，可用胶粉、聚氨酯、表面改性剂和溶剂等进行铺设，制得的场地材料拉伸强度可达0.8 MPa，扯断伸长率为80%，并具有一定的弹性和很高的黏合强度。

用含胶粉的混合材料铺装娱乐场、幼儿园、公园和公共人流量大的通道路面，也可获良好的效果。将胶粉添加于水泥中，可以改变水泥材料的刚性，减轻材料的重量，这样的材料可用于隔音材料，公路分流路障、桥面、人行道铺装材料等。在混凝土中掺用胶粉后，其强度变化情况见表4.18-2。从表可见，在混凝土中掺用7%以下的胶粉时，混凝土的抗压强度损失不大，而其抗折强度则可有一定的增加，用量为7%的效果较好。另外，用硫化胶粉可制造优良的建筑防水材料，尤其是地铁防渗漏层。

表4.18-2　胶粉对混凝土强度性能的影响

胶粉用量/%	压缩强度/MPa	抗折强度/MPa
0	49.64	6.25
1	48.43	6.04
3	45.51	6.39
5	46.58	6.55
7	48.51	6.91
10	43.60	5.74



2.3 塑料制品

将胶粉掺入塑料基体中形成共混物，可以制成很有实用价值的塑料制品。胶粉可以和各种塑料，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等热塑性树脂共混。掺用了胶粉的塑料制品，不仅价格大幅度降低，还可能使材料的脆性和耐冲击性等得以改善。将胶粉直接与聚苯乙烯共混，其对聚苯乙烯性能的影响见表 4.18-3。从表可见，由于共混物两相的相容性较差，掺入了 20 份 20～30 目普通胶粉的材料与聚苯乙烯相比，其韧性（伸长率和耐冲击力）虽改善不大，但仍有一定的增加；使用 60 目胶粉时，用量达 50 份仍能维持材料的韧性。表 4.18-4 显示了丁腈胶粉对聚氯乙烯性能的影响，可见，在聚氯乙烯中加入丁腈胶粉，由于两相的相容性较好，共混材料的耐冲击性能随胶粉用量的增加有明显的提高。

表 4.18-3 PS/胶粉共混物的性能

性能	PS	PS 中加 20 份 20～30 目胶粉	PS 中加 50 份 60 目胶粉
拉伸模量/MPa	1 700	1 310	766
拉伸强度/MPa	35.0	31.0	12.4
扯断伸长率/%	2.2	3.13	3.44
冲击强度/J·m⁻¹	3.6	6	4.0

表 4.18-4 PVC/丁腈胶粉共混材料的性能

PVC/胶粉（质量比）	硬度（邵氏 A）	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	冲击强度 /J·m⁻¹	耐屈挠龟裂/次
100/0	91	55	25	0.40	1
90/10	90	39	90	1.50	1
80/20	89	23.8	180	1.75	56
70/30	88	19.5	200	2.00	3 000
60/40	84	16.2	270	9.00	10 万
50/50	79	14.2	320	14.00	>10 万

胶粉和热塑性树脂在高温共混后，可通过模压、层压、压延、注塑和挤出等方法成形加工成各种制品。如将热塑性树脂加热到其熔点以上，然后加入胶粉，通过挤出、冷却和切断等工艺操作，可连续生产出厚 1～4 mm、宽 0.5～1 m 的片材。该片材用途广泛，可用作汽车内垫片、道路铺设、屋顶防水片材、汽车消声道铺垫、油田管道保护、减震制品和隔声材料等。这类制品的最大特点是具有优良的性能与价格比，如胶粉与聚丙烯高温混合制成的片材，具有抗拉、高弹、便于加工等优点。

胶粉与聚氨酯混合发泡可制作泡沫板材，适用于生产隔音、隔热、密封、绝缘材料等。

2.4 直接成形制品

胶粉尽管是一种交联结构材料，表面活性差，但仍存在一定量的不饱和键，可以在配入硫化剂、软化剂等助剂后直接模压硫化成形。胶粉直接成形的优点是配合剂少，工艺简单，生产成本低。不足之处是生产效率低，且仅用于一些低档制品。在胶粉中加入硫黄和促进剂后直接模压硫化成形制品的配方、工艺及性能参见表 4.18-5。硫黄和促进剂与过氧化物并用的直接硫化成形配方与性能参见表 4.18-6，其硫化温度应在 165～173℃，硫化压力控制在 3～5 MPa。胶粉直接成形的制品一般可用作对力学性能要求不高的各类垫片和吸音材料。采用复合工艺，即在胶粉片材上复合各种色彩的橡胶膜片以掩饰其黑色可制成各种装饰材料，采用一定的染色技术对胶粉染色后，也可成形加工出各种彩色制品。胶粉还可不加助剂直接成形制品，其工艺更简单、生产成本更低，但对制品性能的要求需相应降低。

表 4.18-5 胶粉直接硫化成形的配方、工艺及性能

项目	质量份	
配方		
胶粉 0.5～2.0 mm	70	20
0.1～0.5 mm	20	60
<0.1mm	10	20
硫黄	2.5	2.5
促进剂 DM	1.0	1.0
工艺		
硫化温度/℃	168	168
硫化压力/MPa	2.9	2.9
硫化时间/min	10	10
性能		
拉伸强度/MPa	4.5	4.9
扯断伸长率/%	130	140
硬度（邵氏 A）	65	70
撕裂强度/kN·m⁻¹	32	45

表 4.18-6 胶粉直接模压成形的配方与性能

配方		性能	
原材料	质量份	性能	指标
胶粉	100	拉伸强度/MPa	4～6
硫黄	2～2.5	扯断伸长率/%	100～160
促进剂 DM	0.8～1.2	硬度（邵氏 A）/度	66～76
过氧化二异丙苯（DCP）	0.6～0.8	撕裂强度/kN·m⁻¹	30～50
高芳烃油	2～4		

此外，胶粉还可以直接用作胶料造粒用隔离剂、废水处理过滤材料、离子交换剂和土壤改良剂等多种用途。

3 胶粉的活化应用

将胶粉直接掺入其他聚合物使用时，其显著的缺点是所得制品的力学性能都随胶粉用量的增大而下降。胶粉在橡胶等聚合物中通常仍保持其粉碎时的状态，在胶料中不易分散均匀，同时胶粉与其他聚合物之间的界面黏合能力也较差。由此可见，直接掺用的胶粉相当于界面结合薄弱的填料，在聚合物中易形成缺陷起到应力集中的作用，是造成材料强伸性能等低劣的主要原因。

为了提高聚合物材料的物理性能和增大胶粉的使用量，常将胶粉进行改性制成活化胶粉使用。运用化学与物理手段对普通胶粉进行活化与改性，可以提高胶粉与聚合物的相容性，加强两相界面的有效黏合（或共交联）水平，或适度形成有利于应力松弛能力的结构微区，从而有效地改善复合体系及制品的力学性能和使用效果，扩大胶粉的应用范围。由于活化胶粉表面的活性基团在胶料硫化时可增强胶粉与橡胶的结合，因此，活化胶粉在补强方面与无机填料有着根本的区别。



3.1 活化改性方法

迄今为止，国内外已成功采用了很多种胶粉的活化改性方法，根据活化胶粉对复合体系作用原理的不同，可以分为下列几类。

3.1.1 调整硫化体系对胶粉的活化

废胶粉中尚有残余硫黄、促进剂等硫化助剂和未交联的橡胶烃，在硫化条件下仍会发生一定的作用。将胶粉掺入基质胶中后，硫化初期，在热交联和基质胶与胶粉两相硫化助剂浓度差的驱动下，基质胶中的硫化助剂向胶粉粒子表层迁移，胶粉表层的硫化助剂向胶粉内层迁移。结果造成共硫化的整体交联密度降低，交联密度的分布也不均衡，即胶粉内部比基质胶的交联密度高、两相界面的交联密度很低。共交联薄弱的界面状态，直接降低了硫化胶的力学性能。

通过调整硫化体系，增加硫化助剂在胶粉（或在基质胶）中的用量，可以有效地减少硫化胶力学性能的下降并提高其压缩疲劳生热等动态性能。如将胶粉与配比为 0.4/0.3 的硫黄/促进剂 TMTD 加入高速混合试验机中混合 10 min 即可得到活化胶粉，此胶粉与未活化胶粉用于同一 SBR 炭黑硫化胶料的性能比较见表 4.18-7。可见，两种胶粉对硫化胶料的力学性能的影响基本一致，但活化胶粉与未活化胶粉相比，其压缩疲劳温升有一定程度的降低，表明耐疲劳性能更好。在硫黄和促进剂的基础上可再加入催化剂或防焦剂及软化剂对胶粉进行活化处理，处理方式也可采用将胶粉与活化剂在开炼机上进行多次捏炼。

表 4.18-7　胶粉用于 SBR 炭黑胶料的性能

性　能	未活化胶粉	活化胶粉
拉伸强度/MPa	20	20.5
300%定伸应力/MPa	13.5	13.3
扯断伸长率/%	408	402
撕裂强度/$kN\cdot m^{-1}$	44.1	44.1
压缩疲劳温升/℃	31.5	29.5

3.1.2 表面降解与改性

硫化胶的降解是指通过高分子的断链或交联键的切断，从而达到使硫化胶塑化的效果，也称为硫化胶的再生。对硫化胶粉颗粒的表面进行适度降解和塑化，在保留已交联弹性内核的同时，部分破坏其网络结构，形成凝胶和溶胶两个部分，可以得到活化胶粉。活化的胶粉粒子与其他聚合物的相容性可得以改善，黏合作用增强，从而改善材料的力学性能；胶粉活化后由于具有局部线形分子的结构，相当于掺入了部分生胶，可提高胶粉与基质胶的共交联性，也有利于改善含胶粉胶料的弹性与强度性能。常见的活化方式如下。

1）对胶粉表面的活化处理，通常是在活化剂的作用下，利用开炼机、密炼机等常规设备进行，通过热氧、活化剂和机械力的共同作用使胶粉表面适度降解和塑化，形成活化基团。活化剂一般是带有活性基团或共轭双键的化学物质，它们能有选择地使胶粉的硫黄交联键断裂，恢复橡胶的部分塑性，可选用活性温和的塑解剂或再生活化剂，如有机胺类化合物与变价金属盐类催化剂体系。常用有机胺主要是脂肪胺包括二亚乙基三胺、三乙醇胺、六亚甲基四胺及吡啶等，变价金属盐催化剂多为氯化物包括氯化亚铜、氯化亚铁、氯化亚钴和氯化亚锰等。将一定比例的二亚乙基三胺和氯化亚铜在甲醇中溶解混合均匀、放置 2 h 制成改性剂溶液，然后加入胶粉在 50℃水浴（或油浴）下搅拌混合 1～2 h 即可制得活化胶粉。改性 100 g 胶粉可使用 1 mL 二亚乙基三胺和 0.5 g 氯化亚铜。根据不同的需要，改性体系还可添加妥尔油等软化剂，陶土或滑石粉等隔离剂，酚醛树脂等增黏剂及邻苯二甲酰亚胺等防焦剂。

2）不使用任何活化改性剂，在常温下用开炼机对胶粉反复进行多次薄通处理也可起到一定的活化作用。实质上，薄通处理也是在机械力的作用下通过氧化断链，而使胶粉表面发生部分降解、塑化。其活化效果虽不及使用改性剂的处理方法，仍可提高胶粉本身的强伸性能及抗变形性。

3）利用强氧化性气体对胶粉表面进行处理，也可使其部分降解并引进表面含氧活性官能团达到活化改性的效果。对胶粉表面进行氧化处理后，不仅提高了胶粉的可交联性，由于胶粉表面可生成羧基、羟基等极性基团，从而增强了胶粉的表面极性，提高了与其他极性高聚物材料的相容性和结合力。已发现如此改性的胶粉与极性橡胶、聚氨酯、环氧化物、不饱和树脂、酚醛树脂、游离基聚合物等材料都有较高的黏合力，掺用此胶粉胶料的某些性能优于用原生胶制备的胶料。

此外还可通过在胶粉上进行氯化反应、磺化反应等增加胶粉的极性，或通过胶粉与含有羟基、羧基、醌基基团的化合物混合以提高胶粉粒子之间及胶粉与混合物其他组分之间的黏附强度。

4）用适当的增塑剂及再生软化剂对胶粉进行浸泡，使其溶胀达到增塑的目的，可改善胶粉在基质胶中的分散性及相容性，提高材料的弹性和强度。

3.1.3 接枝反应

硫化胶粉的接枝是先使胶粉橡胶烃上产生自由基活性点，然后再接枝上与基质材料有较好偶联作用或相容性的单体或聚合物，可使硫化胶粉与基材达到“相容”的目的；若在硫化胶粉表面接枝附着上含 C＝C 的聚合物，还可通过双键与基质橡胶烃共硫化起到增强界面作用的效果。如在引发剂的作用下，使胶粉表面与苯乙烯等改性剂进行接枝聚合反应后，接枝改性的胶粉可提高聚苯乙烯等材料的力学性能。

接枝聚合通常可采用过氧化物引发的本体接枝反应，也可采用已浸润单体胶粉的水分散体系在氧化还原引发剂作用下进行。在粗颗粒胶粉上喷淋易被吸收的单体后，再经机械粉碎，橡胶断链产生的自由基也可与单体改性剂发生接枝反应。其他用于接枝聚合反应的改性剂有乙基丙烯酸酯、苯乙烯改性不饱和聚酯及乙烯基聚合物等。

3.1.4 形成互穿网络

互穿聚合物网络（IPN）是一种特殊的复合结构。将能溶胀胶粉的有机单体与引发剂吸附在胶粉上，通过适当的聚合反应，可在胶粉表面形成互相穿插、渗透的不同聚合物（二组分或三组分）网络以达到使胶粉活化改性的目的。改性的胶粉可与基质胶等其他聚合物形成牢固的界面结合，并提高与基质胶的共交联性。

将硫化胶粉与酚醛树脂的单体混合后，适当控制聚合程度，可得到由酚醛树脂与硫化胶粉形成的双组分互穿网络结构产物。如此处理的胶粉，其分散性及界面黏合性得以改善，可提高复合体系的力学性能。将硫化胶粉与 1.0/0.7 的间苯二酚和六亚甲基四胺在开炼机上塑炼 3～4 min 即可制得改性胶粉，具有工艺简单，不需添加专用设备的优点，所得改性胶粉也能形成类似硫化胶粉/酚醛树脂互穿网络结构的活性表层，可提高界面的黏合作用力。

将聚氨酯预聚物和苯乙烯、二乙烯基苯与硫化胶粉搅拌混合后在适当的条件下聚合反应，可以得到具有“核-壳”结构的改性胶粉。该胶粉复合物形成了以聚（苯乙烯-共-二乙烯基苯）为公共网络的胶粉/聚（苯乙烯-共-二乙烯基苯）/聚氨酯共轭三组分互穿聚合物网络，以胶粉本体为“核”，由胶粉/聚（苯乙烯-共-二乙烯基苯）梯度互穿网络和

聚（苯乙烯-共-二乙烯基苯）/聚氨酯同步互穿网络构成“壳”。其中的公共网络使胶粉与聚氨酯之间产生牢固的界面结合，聚氨酯又可与不饱和的基体橡胶共交联，故改性胶粉可赋予材料良好的力学性能。在NR胶料中直接掺入40～80份改性胶粉，所得硫化胶仍然具有优良的物理性能，而且成本大大降低。

3.1.5 低分子聚合物涂层

在胶粉粒子表面形成低分子聚合物的涂层可提高胶粉与其他高聚物的相容性及分散性。通常采用的方法是将低分子聚合物包括液体橡胶或PE、PP等热塑性树脂喷涂、包覆于胶粉表面之上。如：将液体SBR与硫黄、促进剂等化学改性剂混合制成胶浆后，对胶粉进行喷涂，每100份胶粉喷涂5份胶浆。制得的胶粉为热固性活性胶粉，硫化时使胶粉与基质胶之间产生良好的化学结合，可提高掺用量并获得良好的静态与动态性能。

将液体聚烯烃或液体热塑性弹性体与化学改性剂混合配成胶浆，对胶粉进行喷涂。制得的胶粉为热塑性活性胶粉，可高比例掺入聚乙烯、聚丙烯等塑料制品中。掺用此胶粉的塑料既可大幅度降低成本又可改善各种性能，如扯断伸长率、弹性、低温屈挠性和抗冲击性。

将胶粉与低分子聚乙烯及矿质橡胶（如石油沥青）在开炼机上捏炼，可用于半硬质绝缘套管的制造，便于共混加工，起到活性填料调节制品性能的作用。

除上述各种胶粉活化的方法外，还有采用无机填料（滑石粉或白炭黑）及增黏剂（硅烷或乙烯基浆料）对胶粉进行活化改性的。改性后有利于胶粉在其他聚合物中的分散，在多次变形时相界面的填料可使空穴的数量与尺寸减小，从而提高材料的强度。

3.2 活化胶粉的应用

3.2.1 轮胎胶料

普通胶粉由于表面活性差，与聚合物的混溶性不甚理想，其掺用量受到影响，在胎面胶中的适宜掺用量仅10份左右。通过表面活化改性后的胶粉，在胶料中的掺用量可大幅度提高，掺用量可高达50份，硫化胶的性能也得到有效的改善，表4.18-8所示是在天然橡胶中胶粉用量为50份的硫化胶的物理性能对比。活化胶粉在轮胎、胶带等胶料中使用既作为优良的填充剂，还可用作补强剂。当活化胶粉的粒径较大（0.3 mm以上）时，可起到降低胶料含胶率的填充作用；当活化胶粉的粒径小于0.18 mm时，就能对胶料起到明显的补强作用，以满足产品的性能要求。

表4.18-8 应用普通胶粉和活化改性胶粉的性能对比

性　能	普通胶粉		活化改性胶粉
胶粉细度/目	40	80	40
硬度（邵氏A）	46	46	46
拉伸强度/MPa	14.5	17.6	23.2
扯断伸长率/%	580	612	640

用于轮胎等胶料的胶粉表面活化改性包括接枝、互穿网络和表面涂层等多种方法，如美国采用聚合物涂层法对胶粉进行表面改性，用于轮胎胶料中效果很好，改性的胶粉与轮胎胶料具有很好的相容性，可以较多量掺用而对掺混料性能影响不大。国内也已开展了多种胶粉活化的研究和应用，不少的改性胶粉可大量掺入新胶料中，不仅改善工艺性能，而且降低了生产成本。

大量试验和轮胎使用表明，活化胶粉在载重汽车轮胎和工程机械轮胎的胎面胶、胎侧胶、内层帘布胶配方中应用，只要粒径选择恰当，用量适度，工艺合理，便可以保证产品质量，并节约生胶、降低成本，收到显著的经济效益。应用适量活化胶粉，胶料工艺性能较好，可以降低收缩率，改善流动性，对保证半成品尺寸稳定性有一定的作用。

在胎面胶中掺用活化改性胶粉，虽然对硫化胶静态性能（力学性能）有一些影响，但掺用30～45份活化改性胶粉仍可保持85%左右的拉伸强度。掺用活化改性胶粉能改善加工工艺性能和动态力学性能，特别是在压缩永久变形方面，将有利于提高轮胎耐久性。掺用量增多时动态力学性能变化不大。掺用量对室内磨耗和实际使用的胎面耐磨性都未见有大的影响，基本可以保持未掺用胶粉的胎面胶原有水平。在用量较大的胎面胶中掺用5～10份活化胶粉，即可显示出有效降低成本的目的。某厂在生产胎面胶配方中添加适量活化胶粉，见表4.18-9，所得结果表明，在载重轮胎胎面胶配方中添加10份活化胶粉或在乘用轮胎胎面胶中添加25份活化胶粉，其胶料的各项性能均满足使用要求，即活化胶粉在适量时对硫化胶强伸性能影响不大，而耐磨性却得到一定提高。用所得胶料翻修轮胎的实际里程试验表明，效果良好。国内已用40～80目活化胶粉在载重子午线轮胎、轻载子午线轮胎、摩托车轮胎等的胎面胶中进行了大量的应用和研究，表明在不同要求和品质的胶料中加入5～45份的适当粒径的活化胶粉，均可以取得较满意的应用效果。已发现在NR等胶料中掺入活化胶粉有利于保持半成品的尺寸稳定性，对胶料的静态性能影响不大，而可以改善胶料的动态疲劳性能，能保持胎面胶的300%定伸应力和轮胎较高的耐磨性，减少轮胎行驶中的滞后损失，提高轮胎的耐久性能，且工艺性能良好；含胶率比原配方下降，还可以明显地降低胶料成本，具有显著的经济效益和一定的社会效益。

表4.18-9 活化胶粉在胎面胶中的应用比较

性　能	胎面胶生产配方1	在配方1中加10份活化胶粉	胎面胶生产配方2	在配方2中加25份活化胶粉
300%定伸应力/MPa	6.2	6.9	7.6	7.6
拉伸强度/MPa	23.7	23.1	20.0	19.5
扯断伸长率/%	723	678	633	578
扯断永久变形/%	29.2	28.0	29.2	26.0
硬度（邵氏A）	58	60	60	60
磨耗/$cm^3\cdot(1.61\ km)^{-1}$	0.16	0.16	0.24	0.20

除胎面胶外，在轮胎胎侧胶及内层胶中掺入活化胶粉，也获得了类似的良好应用效果。在载重轮胎胎侧胶中使用活化胶粉，可提高胎侧胶的抗龟裂屈挠性能和抗裂口增长性能；活化胶粉用量可大到15份。采用原生产工艺，工艺性能正常，成品外观质量有所改善，在硫化过程中能形成良好的排气通道，从而提高了轮胎的外观质量。活化胶粉还有利于提高胶料与胶线的黏合强度等。

活化胶粉应用在其他橡胶制品中也可取得较好的效果，某厂在原NR/BR硫化胶生产配方中添加适量活化胶粉，见表4.18-10，结果表明，一般橡胶制品，添加20份28目活化胶粉后，硫化胶各项性能均不亚于现生产配方之值，满足用户要求同时可降低生产成本。用带有特殊官能团的高分子活化剂和一定量的硅烷偶联剂等活化改性后的氯丁硫化胶粉加入氯丁橡胶胶料，对胶料拉伸强度的改善程度较不活化的胶粉要大，用量可达60份，可极大地减少环境污染。

表 4.18-10　活化胶粉在橡胶制品中的应用比较

性　　能	生产配方	在生产配方中加 20 份 28 目活化胶粉
300%定伸应力/MPa	6.2	6.3
拉伸强度/MPa	6.7	7.2
扯断伸长率/%	337	333
永久变形/%	19.2	18.0
硬度（邵氏 A）	62	63

活化胶粉可方便有效地应用于输送带。如用间苯二酚和六次甲基四胺处理的粒径小于 0.6 mm 的硫化胶粉可直接掺用于天然橡胶的配合胶，具有工艺较简单、不需添加专用设备的特点。该活化胶粉不会影响胶料的硫化速度且有较长的硫化平坦期，可减少胶料压延出片的变形、增加胶料的挺性，并可降低产品的成本。通过接枝改性的废汽车胎胶粉应用于运输带覆盖胶中，具有良好的分散性，胶料的定伸强度得到提高，永久变形得到改善，表现出卓越的耐磨性能。

3.2.2　聚氨酯材料

普通胶粉与聚氨酯（PU）之间的界面作用较小，其共混物的性能会出现大幅度的降低。未处理胶粉与聚氨酯之间的结合强度仅 5.5 kN/m，而经表面处理的胶粉与聚氨酯之间的结合强度可高达 26.7 kN/m，故对共混物的性能不会造成太大的损失。表 4.18-11 是未加胶粉的聚氨酯材料与加有 15%改性胶粉的聚氨酯材料的性能比较，可以看到，两种材料的性能相近，加有胶粉的材料性能仅略有降低，但由于改性胶粉价廉，与聚氨酯材料价格差异较大，因此加入改性胶粉后的聚氨酯材料价格较低，可获较好的经济效益，在市场上具有很强的竞争力。另外，加入胶粉后的聚氨酯材料还有其独特的优点，即湿摩擦因数较大（见表 4.18-12）。利用这个特点，在制造聚氨酯轮胎和鞋时，加入一定量的胶粉，能有效提高产品的防滑性能。

表 4.18-11　两种 PU 的性能对比

性　　能	未加胶粉的 PU	填加 15%改性胶粉的 PU
拉伸强度/MPa	28.25	24.12
扯断伸长率/%	278	275
撕裂强度/MPa		
C 模试样	4.08	3.60
裤形试样	0.78	0.72
回弹值/%	49	48
硬度(邵氏 D)	50	50

表 4.18-12　两种 PU 的湿摩擦因数对比

性能	未加胶粉的 PU	填加 20%改性胶粉的 PU
静态	0.57	0.58
动态	0.55	0.69

美国利用氟气等气体对胶粉表面进行活化改性处理，改性后的胶粉表面极性增强，与聚氨酯有良好的混溶性，对聚氨酯材料性能影响不大。

3.2.3　塑料的增韧

将胶粉用于塑料共混早在 20 世纪 80 年代就已开始，但要达到良好的增韧效果，需要求胶粉与塑料有良好的相容性、两相之间具有较强的结合力。普通胶粉除与一些极性和结晶性低的聚合物有较好的相容性外，与很多聚合物的相容性往往较差，增韧效果不理想。人们发现经适当改性处理的胶粉可以有效改善其与多种塑料的相容性，有利于塑料的增韧和降低成本。

表 4.18-13 显示了 20 份粒度为 80 目的胶粉对聚丙烯性能的影响，可以看出，聚丙烯与胶粉直接共混，强度和韧性均不甚理想；用增溶剂改性处理后的胶粉与聚丙烯共混，材料的韧性得到了改善，其抗冲击强度较聚丙烯仍有所提高。

表 4.18-13　聚丙烯/胶粉共混物性能

性能	PP	PP/胶粉	PP/改性胶粉
拉伸强度/MPa	23.3	14.6	12.4
冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$	9.8	5.3	12.0

抗冲击性差是聚苯乙烯主要的缺点，采用苯乙烯接枝对胶粉进行改性后，可改善胶粉与聚苯乙烯的相容性，聚苯乙烯与胶粉共混物的性能可得到极大改善，参见表 4.18-14。从表 4.18-14 可见，接枝胶粉随接枝度的增大，材料断裂能量大大提高，反映了接枝胶粉对聚苯乙烯抗冲击性能的改善作用。

表 4.18-14　胶粉/PS 共混物的性能

材料	胶粉接枝度	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	断裂能量/$kJ\cdot m^{-2}$
PS	—	33.9	1.85	263
PS/胶粉	0	21.8	1.69	207
PS/接枝胶粉	61	26.4	2.20	351
PS/接枝胶粉	145	18.8	3.82	568

为改善聚氯乙烯与胶粉共混的相容性，可以对普通胶粉进行多种表面改性。表 4.18-15 显示了几种方法改性处理的 40 目胶粉与聚氯乙烯共混后的性能比较，从表中可见，胶粉经过处理对共混物的性能改善有一定作用，材料的强度和韧性均有所增加，尤以用醋酸乙烯酯处理的效果最好。

表 4.18-15　不同胶粉对聚氯乙烯共混物性能的影响

性能	未改性胶粉	HRH 处理胶粉	氯化处理胶粉	VAC 处理胶粉
拉伸强度/MPa	34.1	34.8	35.9	38.1
冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$	8.4	9.0	11.0	11.8

用乙烯-丙烯酸酯共聚物改性的胶粉与聚乙烯具有良好的相容性，将此胶粉（质量分数为 40%）加入到 LLDPE 中，所形成共混物的冲击强度和拉伸强度可达到纯 LLDPE 的 90%。用电子束射线处理过的胶粉也与聚乙烯具有良好的界面结合力，其共混材料冲击强度高、韧性好。

改性胶粉增韧后的热塑性塑料可制成各种用途的粒料，供生产厂通过模压、层压、注塑和挤出等成形方法制备各种制品。

改性胶粉也可用于热固性树脂，在聚酯、环氧树脂、酚醛树脂中加入胶粉，可提高材料的弹性和抗冲击性。将改性胶粉与热固性塑料混合，可加工成刹车片，这种刹车片重量轻、成本低、使用效果好。

改性胶粉用于制造软泡沫塑料也有良好的前景。由于胶粉颗粒具有一定弹性，经表面处理后的胶粉与其他高聚物又有较高的结合力，对于广泛使用而成本较高的软质 PU 泡沫塑料，在其中加入 20 份改性胶粉，既可提高产品回弹性和均匀性，又可显著地降低成本。

3.2.4　热塑性弹性体

将废胶粉与热塑性塑料并用制备热塑性弹性体的研究始



于20世纪80年代初，由于胶粉的粒径较大（几十至几百微米），制得性能优良热塑性弹性体较为困难。通过对胶粉表面的改性和包覆聚合物等处理，及采用反应增容共混等手段可以制成性能优良的热塑性弹性体。价格低廉的废胶粉在热塑性弹性体中的质量分数可高达50%～90%，是合理利用胶粉的非常有前景的方法。由废胶粉制备热塑性弹性体的常用方法与传统热塑性弹性体的制备方法相类似，但制备工艺相对更为简单。废胶粉由于本身已是交联结构，且粒径较大，在共混过程中即使与树脂的质量比为80/20，也很容易成为分散相且分散较均匀，工艺控制较容易，对加工设备的要求也低。

改性胶粉与塑料共混反应或添加到热塑性弹性体中制备的共混物，其形态结构类似于动态硫化热塑性弹性体，具有成本低、可重复加工的特点，可采用塑料的成形加工方法进行挤出、注射和压延等，替代橡胶材料制造各种制品。如PP/废胶粉热塑性弹性体可用于挤出各种型材、软管和片材等或者注射密封件、垫片、汽车部件及各种机械用制品。聚烯烃/废胶粉热塑性弹性体可用于生产密封条、屋顶及地面铺设材料、栅栏柱、枕木垫、防滑垫、鞋底、挡泥板、车轮、洒水桶盖等制品。

国内已成功地制备了性能良好的废胶粉/聚乙烯、废胶粉/聚丙烯及废胶粉/聚氯乙烯等热塑性弹性体。如为提高界面强度和形成合适的界面模量过渡，用酚醛树脂等对胶粉进行胶粉改性，并采取多种相容剂和反应加工手段制备的废胶粉/聚丙烯热塑性弹性体性能优良，已经接近天然橡胶/聚丙烯热塑性弹性体的性能水准。

美国一家公司利用特殊的改性技术开发出称之为ATR的表面改性胶粉，可以将胶粉的弹性引入热塑性弹性体中。ATR用于热塑性弹性体中，可提高其耐磨、耐热、抗冲击和回弹性能，并能增加炭黑的填充量，大大降低了生产成本。表4.18-16所示是将40目的ATR与热塑性弹性体Santoprene混合挤出的产品性能。从表中可以看到，加入改性整胎胶粉的产品性能比加入改性胎面胶粉的产品性能好，整条轮胎都可被充分利用，对于环境保护、原料来源和胶粉加工都有极大的好处。

表4.18-16　ATR与Santoprene热塑性共混物的性能

性能	30份改性胎面胶粉	30份改性整胎胶粉	50份改性胎面胶粉	50份改性整胎胶粉
硬度（邵氏D）	48±1	48±1	41±1	42±1
密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.986 6	0.997 7	1.027 5	1.027 0
拉伸强度/MPa	8.83±0.12	9.20±0.11	6.14±0.30	6.14±0.30
扯断伸长率/%	93±12	122±18	74±8	88±9
撕裂强度/$kN\cdot m^{-1}$	47.3±1.9	44.5±7.7	31.9±1.1	34.2±1.6

3.2.5　涂料及密封材料

将活化胶粉用于制作涂料及密封材料的研究和应用颇为常见。如许多油料和溶剂等化学品的贮存容器密封性能不好，易造成二次环境污染。利用胶粉质量分数为40%的液态聚硫橡胶进行喷涂可获得很好的密封效果，使用的胶粉需先经表面改性处理，否则不会很好地分散在液体聚硫橡胶中。这种产品可以耐许多化学品，如粗油、甲苯、乙酸丁酯、磷酸、硫酸、硝酸等有机和无机化学品的腐蚀。该产品的使用极为方便，只要喷在需密封处，便可在环境温度下固化成膜，且使用温度范围较宽。固化后的膜具有一定韧性、即使在运输和搬运过程中装有化学品的容器有一些振动，密封膜也很牢固。

英国一家公司在聚硫橡胶中加入开发的改性胶粉，提高了橡胶的抗撕裂、耐磨和拉伸性能，可用于制作不渗有机溶剂或无机酸的橡胶密封隔膜、化学容器涂料、屋顶底涂胶或密封胶。另有介绍，在聚氨酯材料中掺用改性胶粉制作密封材料具有成本低，效果比较理想的优点；将胶粉与聚乙烯醇等配合改性后，可用做建筑行业密封材料；将改性胶粉与沥青经混合、乳化后，可制成用于地下建筑和屋面防水的水乳型密封材料。

4　胶粉的再生应用

4.1　脱硫再生

胶粉脱硫再生是废橡胶回收利用的传统方法，即在高温条件下通过脱硫剂或其他作用，打断胶粉中的C—S和S—S键，破坏硫化胶的三维结构从而生产再生胶。主要有油法及水油法，这两种脱硫方法处理过程时间长、工艺复杂，所得再生胶性能差，由于需使用油或其它溶剂，还会造成二次污染。近年相继开发了动态脱硫、混炼过程中脱硫、力化学脱硫、高速混合脱硫、高能超声波脱硫、微波脱硫、辐射脱硫和硫杆菌等微生物脱硫等多种方法。其中微生物脱硫方法简单、能耗少、成本低，显示出良好的应用前景。据介绍利用硫杆菌对胶粉进行脱硫，对粒径为100～200 μm的胶粉，可脱去总硫量的4.7%，而脱硫主要发生在胶粉颗粒1～2 μm厚的表面层。

4.2　生产活性炭

将废胶粉在一定条件下进行加热处理可以生产活性炭材料，其生产技术因工艺条件和生产设备而略有差别。其方法都是将废胶粉先隔绝空气，在400～900℃的条件下加热；然后对胶粉产生的气体再加热至800～900℃，并用水管式换热器对气体进行热交换，使气体温度降至180～250℃，再将气体引导进入电尘收集器中，进而收集到90～110目的活性炭。日本开发的活性炭生产技术，每吨废轮胎可生产300 kg活性炭，此外可得到400 L燃料油。

4.3　生产燃料油、气和化学品

将废胶粉进行裂解反应可以生产燃料油、燃料气和其他化学品，裂解的方法有热解和催化降解。如将废胶粉与一定比例的裂解催化剂体系搅拌加热到230℃，使混合物熔化，再继续加热至280～320℃、加压0～0.2 MPa保持1 h，然后对汽化产物进行过滤，再通过冷凝装置便可分离出轻油、重油和燃料气，反应器中余下的是炭黑和填料。也可将废胶粉浸入含有催化剂的烃类溶剂中，在1～6 MPa的压力下加热至270～420℃，分别收集200℃以上不同温度范围的馏分，即可得到汽车燃料油和其他化学原料。热解生成的燃料油可直接作为商品油，炭黑可用于橡胶/沥青混合物及橡胶密封制品，也可作为固体燃料。

此外，通过臭氧打断废胶粉的交联键也可生产油、气和化工原料。

编写：谢邦互（四川大学）



参 考 文 献

1 朱景芬．世界合成橡胶产品现状及发展趋势．橡胶工业，2002，49（9）：563～567
2 王作龄．分子末端改性丁苯橡胶．世界橡胶工业，1999，26（2）：53～58
3 于清溪．展望新世纪的世界橡胶工业．橡胶技术与装备，2001，27（1）：2～10
4 范仁德．高新技术在橡胶工业中的应用．中国橡胶，2001，17（22）：3～7.
5 闫家宾编译．溶聚丁苯橡胶的品种和性能．世界橡胶工业，1999，26（2）：14～16
6 钱秋平．新世纪合成橡胶工业技术的方向．合成橡胶工业，2001，24（1）：1～4
7 于清溪．20世纪末21世纪初全球橡胶工业概况．世界橡胶工业，2003，31（1）：29～52，28
8 周淑华．红外光谱分析与热分析相结合鉴定并用胶成分．特种橡胶制品，2002，23（5）：46～47，50
9 谢遂志，刘登祥，周鸣峦．橡胶工业手册（第一分册）．北京：化学工业出版社，1989
10 王凤菊．橡胶牌号手册．北京：化学工业出版社，2003
11 兰州化学工业公司组织编著．合成橡胶工业手册．北京：化学工业出版社，1991
12 杨清芝主编．现代橡胶工艺学．北京：中国石化出版社，1997
13 邓本诚等编．橡胶并用与橡塑共混技术——性能、工艺与配方．北京：化学工业出版社，1998
14 中国石油和石化工程研究会组织编写．当代石油和石化工业技术普及读本——合成橡胶．北京：中国石化出版社，2000
15 吕百龄，刘登祥主编．实用橡胶手册．北京：化学工业出版社，2001
16 刘印文，刘振华编．氯丁橡胶配合、加工与应用．北京：化学工业出版社，2001
17 徐定宇，张英，张文芝编著．塑料橡胶配方手册．北京：化学工业出版社，2002
18 马艳丽．国内外丁腈橡胶牌号对比分析．世界橡胶工业，2001，28（4）：44～48
19 郭建维．高性能氢化丁腈橡胶的研究与应用．化工进展，2001，8：31～34
20 江畹兰编译．改性丁腈橡胶提高耐燃料性．世界橡胶工业，2002，29（5）：2～4
21 李敏．氢化丁腈橡胶性能研究．世界橡胶工业，2002，29（1）：2～13
22 杜禧．粉末丁腈橡胶的制造、性能及应用．特种橡胶制品，2002，23（2）：21，35
23 张琪，张云，赵玉中等．国内外丁腈橡胶发展态势分析.合成橡胶工业，2002，25（5）：269～273
24 章文．丁腈橡胶与丁苯橡胶市场发展态势．上海化工，2003，2：49～50
25 李培祥．高性能耐溶剂三元乙丙橡胶配方的研制．弹性体，2003，13（3）：35～37
26 吕玉相．国外乙丙橡胶合成新技术进展．弹性体，2003，13（1）：47～52
27 鲍爱华．世界乙丙橡胶供需趋势与主要技术进展．合成橡胶工业，1997，20（5）：259～263
28 崔小明．氯化聚乙烯的生产应用及市场前景．合成材料老化与应用，2001，（1）：33～37
29 冉亮．国内氯化聚乙烯发展趋势．安徽化工，2001，（3）：2～4
30 黄昌瑞，陈爱林等．国产设备生产氯化聚乙烯的研究．塑料科技，2001，145（5）：16～18
31 白文业，徐东国，谢忠麟．氯化聚乙烯橡胶的性能、加工和应用．特种橡胶制品，2002，23（1）：22～28
32 刘士龙，丁晓玲，刘立成．氯化聚乙烯生产、应用及市场状况．中国氯碱，2002，（6）：15～17
33 张殿容，辛振祥编．现代橡胶配方设计．北京：化学工业出版社，2001
34 Reinholk Kaufmann等著（姚琳编译，郑玉胜校）．压延机设计、裁断和输送装置的发展趋势．橡胶技术与装备，2001，27（9）：16～19
35 赵明．四辊压延联动装置中干燥辊的设计．橡塑技术与装备，2002，28（11）：32～34
36 朱金陆．橡胶压延自动测厚及控制系统．橡塑技术与装备，2002，28（5）：54～58
37 马林．通过齿轮泵直接挤出——橡胶挤出的新方法．橡胶参考资料，2002，32（2）：33～37
38 ［日］大柳康（蔡佩亮译）．橡胶注射成形总论．橡胶参考资料，1997，27（2）：41～49
39 吕柏源．橡胶旋转（一步法）注射成形技术研究的进展．橡胶技术与装备，2002，28（2）：7～13
40 高传鸿．橡胶注射成形机．橡胶工业，2003，50：146
41 VMI荷兰依佩公司（翟光明摘译）．注射模压机的进步．轮胎工业，2000，20（4）：240～241
42 黄步明．注塑机合模装置存在的主要问题及解决方法．中国塑料，2001，15（9）：76～80
43 周文娟．注塑机锁模力的计算．塑料科技，2001，146（6）：42～43
44 李海梅，申长雨．注塑成形及模具设计实用技术．北京：化学工业出版社，2002
45 张惠敏．液体硅橡胶的注射成形．特种橡胶制品，2002，23（4）：49～52
46 张承焱编译．液体硅橡胶的共注射法．世界橡胶工业，2000，27（2）：42～44
47 田明，李齐方等．热塑性硫化橡胶的加工与应用．合成橡胶工业，2002，25（1）：54～56
48 李柏林等．活化胶粉在橡胶中的应用．特种橡胶制品，1998，19（1）：1～5
49 李志澄．胶粉的活化与改性．橡胶工业，1997，44（10）：619～627
50 杨其．交通运输用塑料的选材．工程塑料应用，2000，28（10）：39～43
51 张萍，赵树高，崔莉．微波脱硫橡胶的再硫化．橡胶工业，2001，48（8）：458～462
52 姚翔．采用新型的加热方法进行橡胶型材的连续硫化．橡胶参考资料，2002，32（4）：28～30
53 王贵一．橡胶型材的挤出和连续硫化．橡胶参考资料，2001，31（1）：26～29
54 Capelle G（翟光明摘译）．异型橡胶制品的挤出和连续硫化．橡胶工业，2000，47（4）：225～229



55 周文荣．石油化工动态，1998，6（5）：13

56 IISRP1SR use growth to continue through 2004［J］，Rubber World，2000，221（1）：141

57 鲍爱华，21世纪世界合成橡胶发展趋势与建议，《石油化工动态》，1998，6（5）

58 李贺．我国特种合成橡胶的现状及技术发展．中国橡胶，2002，18（7）：17～25，27

59 于亮，赵建青，张利萍．国外硅橡胶补强技术进展．弹性体，2002，12（4）：50～54

60 郑诗建，王聚渊，苏正涛．高温硫化硅橡胶胶粘剂的研究．特种橡胶制品，2003，24（2）：27～29

61 Klaus Pohmer，Wacker-cghemie GmbH．Molded silicone rubber automative Parts［J］，Rubber World，2001，224（3）：341

62 刘爱堂，高桂芝．医用硅橡胶的最新进展．特种橡胶制品，2003，24（2）：60～61

63 杨清华等．硅橡胶人工颅骨研制及临床应用［J］．有机硅材料，2001，（2）：19～20

64 尚颖．有机硅及其应用．化学工程师，2003（1）：38～40

65 蔡树铭，李竹．氟橡胶的性能和加工要点．中国橡胶．2000（22）：20～22

66 边俊峰，王珍．高性能系列氟橡胶．橡胶工业，2003，50（1）：21～23

67 刘生辉，魏伯荣．耐油橡胶的研究应用进展．特种橡胶制品，2002，23（5）：54～56

68 王绍民，朱佳虹．国内外液态聚硫橡胶生产现状及应用进展．化工新型材料，2000，28（8）：10～12

69 谭海生，李克友．有机硅改性丙烯酸酯橡胶性能的研究．橡胶工业，1997，44（4）：206

70 谭海生，李克友．聚硅氧烷改性丙烯酸酯弹性体的结构与性能研究．弹性体，1996，6（3）：20

71 李建东，许锋等．硅橡胶/丙烯酸酯橡胶并用胶的加工与性能．有机硅材料，2003，17（1）：8～10

72 刘玉强．丙烯酸酯橡胶的共混改性．橡胶工业，2001，48（3）：177～180



中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第7卷 高分子材料工程（下）

第5篇

高分子胶黏剂

主 编 朱如瑾
编 写 朱如瑾 刘 艳
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第1章　概　　述

随着具有各种优异性能的合成高分子物的不断涌现，粘接技术和有关理论研究也相继获得了发展，提出了阐明粘接机理的机械理论、静电理论、吸附理论、扩散理论、弱边界层理论及酸碱相互作用理论等。为了克服粘接的某些弱点，对各种粘接接头的受力分析和接头设计，以及被粘物的表面处理都进行了大量研究。这些都为粘接技术的推广和应用打下了良好的基础。

现代科学技术的发展对胶黏剂不仅要求能粘接各种材料，而且对粘接性能和工艺也提出了各式各样的特殊要求。因此各国对胶黏剂的开发与研究逐步向高性能化、功能化、专用品级化和规模化发展，相继出现了具有各种特性的胶黏剂品种。如室温快速（瞬间）固化胶、室温固化耐热胶、耐高温胶、低温固化胶、耐超低温胶、水下固化胶、辐照固化胶、医用胶、光学玻璃胶、导电导磁胶、应变胶等。这些胶黏剂都已获得了广泛应用。成为国民经济和国防工业各部门不可缺少的重要高分子材料之一。胶黏剂在一些领域中的应用列于表5.1-1中。

今后胶黏剂的发展方向应着重考虑能源、环境保护、经济和效率等问题，重点开发热熔型、水基型、活性液体型等新型环保型胶黏剂。

表5.1-1　胶黏剂在一些领域中的应用

领　域	主要应用	适用胶黏剂品种
农业	保水、保温、灌溉设施、储存、保肥	各种胶黏剂
林产工业	层压材料、人造木、木构件、家具	天然胶、酚醛胶、氨基树脂、聚醋酸乙烯、环氧树脂等
纸及纸品	纸成形、装订、层压、包装制品、装潢	淀粉胶、聚乙烯醇及其改性物、热熔胶、动物胶、聚酰胺、酚醛、环氧等
建筑	建筑结构件、道路、地板、天花板、隔热、隔音、管线、防震、装饰、密封	水泥、沥青、橡胶胶乳和胶液、环氧、聚氨酯、聚醋酸乙烯胶乳、聚乙烯醇及其改性物
机械	导轨、密封、绝缘、铭牌	各种胶黏剂
塑料	管、板材制结构件、薄膜制袋、复合材料	各种胶黏剂
橡胶	帘布、制鞋、密封、减震	天然和合成胶乳、聚氨酯、橡胶液、液态橡胶
车辆	车体结构和密封、油料防漏、减震、传动、刹车、灯具、隔热、铭牌	各种胶黏剂
轻纺	上浆、印染、无纺布、成衣、防尘、整形	聚乙烯醇及其改性物、聚醋酸乙烯、合成胶乳、聚氨酯、环氧、天然胶
医药	齿、骨、皮肤、官器、血管的修复、更换和再造。药物的赋形、定位、缓释、计划生育	丙烯酸及取代丙烯酸类聚合物、有机硅、聚氨酯、天然橡胶、无机胶黏剂
电子及通讯	集成块、印刷电路、真空密封、包封、波导连接和防护、天线连接、元件成形和固定光纤组合、有线及无线电设备组装及绝缘	各种胶黏剂
船舰	防潮、防热、防盐雾、防漏、降噪、仪器、仪表、安全防撞设施	各种胶黏剂
飞机	机翼、方向舵、蜂窝结构、旋翼、螺杆、螺帽紧固锁住，仪表固定、密封、隔热隔音、防震	各种胶黏剂
导弹	弹体和发动机结构件、部件连接、密封、固体燃料成形	各种胶黏剂
人造卫星宇航器	绝热层、宇航加压服、食品保存、太阳能电池、仪器及外壳密封	各种胶黏剂
食品	保鲜、包装、赋形、着色	聚乙烯醇及其改性物、聚醋酸乙烯、酪素、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氨酯

1　粘接工艺评价

众所周知，在工业生产中经常需要将各种金属或非金属材料制造的零部件，通过各种连接方法将其组合成所需要的制品或产品。而传统的连接方法有焊接、铆接、螺栓连接、榫接、钉接、镶嵌、缝合、编织以及粘接。这些方法各有特点和适用范围，在国民经济建设中都发挥了重要作用，但是这些连接方法在实际应用中也都有一定的局限性，因此正确选用连接方法对工程设计人员来说显得非常重要。各种连接方法的比较见表5.1-2。

从表5.1-2中的对比表明，用粘接连接方法具有下列特点。

1）粘接可看成是通过胶黏剂在整个粘接面上的有效连接，承受的负荷均匀分布于胶接面上。因此胶接不会产生像点焊、铆接和螺栓连接那样的局部应力集中，有较高的粘接剪切强度。粘接与点焊和铆接的剪切强度性能比较见表5.1-3。



表 5.1-2 各种连接方法比较

连接方法	适用范围	科学依据及连接形式	特点	局限性
焊接	钢铁及铁合金板、片、铜-铜合金板片、PVC板	氧炔焰、电弧、热风加热材料及焊条熔融焊合，焊缝呈线条状	焊缝强度高，工作效率高，工艺简单	耗能高，限于焊同种材料不能迭层面间焊接，金属焊缝界面有电化学腐蚀
铆接	各种金属板片、重型钢梁、桁架	铆钉穿过钻孔挤压呈“工”形铆合固定，铆接点点阵排列	强度高，可连不同金属及不同厚度材料	铆钉有内应力，铆钉加热耗能，工艺复杂，铆接面不密封，接触面有电化学腐蚀
螺栓	各种金属板片、各种金属部件装配	螺钉穿过钻孔螺帽旋紧固定，螺栓点阵排列	可反复拆卸装配，不受金属品种、材料厚度限制	孔口有内应力，不能密封，接触面有电化学腐蚀，受长期振动会松动脱落
过盈配合	各种金属件	热胀冷缩原理呈楔状，插套状	强度高，可连接不同金属	加工精度要求高，装配时耗能，有电化学腐蚀
榫头	木材制品，家具	公差配合与磨擦阻力固定，按设计形状	可线状、面状、立体连接	加工精度高，木材干燥可能松动
钉接	木材及仿木制品、家具	靠钉子埋入或嵌合（螺钉）磨擦阻力，点线排列	施工方便、快捷，可拆卸	强度可靠性不高
镶嵌	金属、木材、工艺品	靠几何形状埋入固定，按设计形状	适合同种与不同材质连接	加工精度高，效率低，强度不高，金属有电化学腐蚀
缝合	同种或不同纺织品，皮革、无纺布	线缝绞合，呈线状	适用于各种纺织品，效率高，较牢固	只限于纺织品，不能大面积平面结合
编织	各种纤维纱线	经纬纱纺织或编织，抱合，可成各种平面形状	可编织花纹、艺术品，效率高	只限于柔性纱线材料，有弹性，易变形
粘接	金属、无机、高分子等各种材料	利用分子作用物理力及化学力，可连接成点、线、面任何形状	强度随需要可高可低，可连接同种与不同种，不同厚度材料，点、线、面不规则形状连接，无电化学腐蚀，有密封效果	耐高温、耐老化略差，无损检测较复杂

表 5.1-3 酚醛-缩醛胶粘接硬铝与点焊、铆接时的剪切强度性能比较

硬铝板材厚度/mm	搭接长度[1]/mm	铆孔直径/mm	最大破坏负荷/kN			胶接强度与铆接或点焊强度比较/%
			铆接时	点焊时	胶接时	
0.5	12.7			1.1	6.2	564
1.0	12.7			2.7	8.0	296
1.6	12.7			4.4	9.1	207
2.0	25.4			7.1	12.9	182
0.9	12.7	3.2	2.0		7.8	390
1.2	12.7	3.2	2.1		8.2	390
2.0	25.4	6.4	7.7		12.4	161

① 硬铝试样宽度为 25.4 mm。

2）在受振动情况下，粘接件表现出优异的耐疲劳强度。粘接与铆接疲劳强度比较见图 5.1-1。另外粘接构件中疲劳裂纹扩展比较慢，非常适合于飞机结构件中的连接。

3）粘接适用于把各种不同性质（金属、无机、有机）、模量（刚性、韧性、弹性、可塑性）、厚度（几微米至几米）、形状（纤维状、粒状、平面、曲面、不规则及复杂形状）等材料连接起来。

4）合成胶黏剂材料的相对密度（大多在 0.9～2）比金属或无机材料的相对密度要小 3～4 倍。用粘接代替铆接螺栓连接，可以大大减轻连接制件的重量，而且表面平滑。

5）许多胶黏剂性质具有允许应力吸收、分散、转移。因此具有优异的抗阻尼性和挠曲性。

6）用胶黏剂粘接热敏感材料，可减少热熔焊对热敏感材料造成的变形和破坏。粘接可阻止或减小不同金属材料间连接而产生的原电池腐蚀。

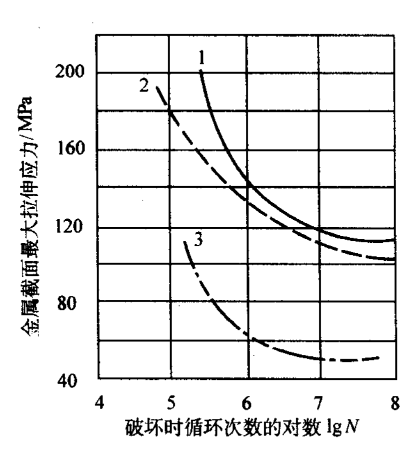


图 5.1-1 粘接与铆接疲劳强度比较

1—铝合金板材；2—粘接接头；3—铆接接头；（铝合金板厚 0.8 mm，搭接和铆接长度 38 mm）

7）粘接给予粘接制件有好的密封性，绝缘性和抗腐蚀性能。根据需要也可赋予粘接面具有导电性、磁性和光敏等功能性能。

8）在解决零部件的磨损、划伤、断裂、缺损以及设备

和管道的跑、冒、滴、漏的维修过程中，采用粘接工艺具有施工简单，省时省力，经济效益显著。

尽管粘接工艺有很多突出的优点，但不应该设想它能完全取代现在广泛采用的焊接、铆接和其他的机械连接方法。粘接同样有一定的局限性。

1）合成胶黏剂大多是有机高分子物，其使用温度不能过高。通常耐高温胶黏剂工作温度为250℃左右，短期温度可达300℃。在高温下使用粘接强度会迅速下降。

2）在环境介质（光、热、射线、空气、水分）长期作用下，胶黏剂有产生老化现象，影响使用寿命。加入防老剂虽可降低破坏作用，但长期耐老化问题仍需要考虑的一个问题。

3）粘接前需要对被粘物进行表面处理并保持清洁，有些胶黏剂需要相对较长的固化时间和较高的固化温度。不能像点焊那样能立即获得最佳连接强度。

4）部分有机溶剂型胶黏剂和固化剂，具有易燃、易爆和有一定的毒性。对环境产生污染。因此要求有良好的通风、防火、防爆和防毒的措施和设备。

5）对粘接制件的粘接质量，目前还无简便可靠的非破坏性检查方法。

6）有些粘接连接件维修时拆卸较困难。

为了发挥粘接连接方法的优势和弥补其不足，可采用粘接与其他机械连接方法进行配合使用。

① 粘接-焊接配合使用，可有点焊兼有的特点。

② 粘接-铆接配合使用，解决接触缝密封、分散应力，降低铆孔内应力的作用。

③ 粘接-螺栓配合使用，能使螺帽粘接固定，防止螺帽松动。

④ 粘接-榫接配合使用，可解决木材干燥收缩、产生榫头松动。

⑤ 粘接-镶嵌配合使用，可使嵌体更加牢固可靠，不易脱落。

2 胶黏剂组成

各种高分子胶黏剂都是以高分子化合物为基料，然后根据胶黏剂的应用目的和要求，分别加入各种助剂配制而成。常用的助剂有固化剂和固化促进剂、增韧剂、稀释剂、偶联剂、填料和稳定剂等。

2.1 基料（黏料）

基料是高分子胶黏剂的主要成分，它决定胶黏剂的主要性能和用途。基料可以是一种高分子化合物，或多种高分子化合物构成。选择胶黏剂时，必须考虑基料对被粘物表面具有良好的润湿铺展性和黏附性，以提高粘接件的粘接强度和耐久性。用作胶黏剂基料的高分子化合物见表5.1-4。

表5.1-4 胶黏剂用的主要高分子化合物

胶黏剂	高分子类型
结构胶黏剂	环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯、聚酰亚胺、双马树脂、氰酸酯树脂、丙烯酸酯树脂
密封胶	硅酮、聚硫、聚氨酯、聚丙烯酸酯、PVC塑溶胶
压敏胶	聚丙烯酸酯、天然橡胶、丁苯橡胶
热熔胶	EVA、聚烯烃、SBS、SIS、聚酯、聚酰胺
乳液胶黏剂	聚丙烯酸酯、VAE、PVAc、丁苯橡胶、氯丁橡胶、聚氨酯、环氧树脂、聚酯
溶液胶黏剂	氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯
木材加工胶黏剂	脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、PVAC
厌氧胶	（甲基）丙烯酸酯树脂
瞬干胶	α-氰基丙烯酸酯

2.2 固化剂与固化促进剂

固化剂又称交联剂，能直接与胶黏剂中含有活性基团的高分子化合物进行反应，使线型化合物交联成体型或网状结构物质，可以提高胶黏剂的模量、内聚强度、粘接剪切强度、耐温和耐介质性能。经固化后的胶黏剂通常是一种高强度结构用胶黏剂，例如环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂等胶黏剂。固化剂或交联剂有胺类、酸酐类、咪唑类、过氧化有机物等。

固化促进剂是一种能降低固化温度和固化时间，促进固化反应的物质。常与固化剂一并使用，主要有叔胺类、酚类、咪唑类、三氟化硼络合物等。

固化剂与固化促进剂的不同种类和用量都会对胶黏剂的使用性能、粘接操作条件、粘接件的力学性能产生影响。

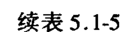
2.3 稀释剂

稀释剂有溶解胶黏剂基料的能力，经稀释后的胶黏剂黏度变小，流动性好，改善胶黏剂对被粘物表面的润湿铺展性，有利于涂胶施工及提高粘接强度和性能。

稀释剂可分为两类：① 非活性稀释剂，多为惰性溶剂，不参与固化反应仅起稀释作用。大多为有机溶剂，如乙醇、丙酮、乙酸乙酯、甲苯、二甲基甲酰胺等；② 活性稀释剂，分子中含有活性反应基因，可参与固化反应有增韧效果，又可作为溶剂降低胶黏剂的初始黏度。例如环氧丙烷丁基醚就是环氧树脂的优良活性稀释剂。常用活性稀释剂见表5.1-5。

表5.1-5 常用活性稀释剂

牌号	名称	结构式	沸点/℃	黏度（25℃）/mPa·s	环氧值	参考用量/份
500	环氧丙烷丙烯醚（AGE）	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}$	154	1~2	0.5	10~15
501 660	丁基缩水甘油醚（BGE）	$C_4H_9{-}O{-}CH_2{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}$	170	2	≥0.5	10~15
512（Zh-60）	乙二醇双缩水甘油醚（EGDE）	$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH}{-}CH_2{-}O{-}C_2H_4{-}O{-}CH_2{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}$	175	100	≥0.6 (0.7)	10~15


续表 5.1-5

牌号	名　称	结 构 式	沸点/℃	黏度（25℃）/mPa·s	环氧值	参考用量/份
600（Zh-122）	二缩水甘油醚（DGE）	$\underset{O}{CH_2-CH}-CH_2-O-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2}$	$\frac{90\sim120}{20\ mmHg}$	4～6	1.16～1.30	10～30
630（Zh-41）	多缩水甘油醚	$\underset{O}{CH_2-CH}-CH_2-O-(CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-O)_n-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2}$		40～120	0.35～0.70	10～30
662（B-63）	甘油环氧树脂	$CH_2-O-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2}$ $CH-O-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2}$ $CH_2-O-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2}$	＞300	300	0.55～0.71	20
690	苯基缩水甘油醚（PGE）	$C_6H_5-O-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2}$	245	7	＞0.5	10～15
680	间苯二酚双缩水甘油醚	$\underset{O}{CH_2-CH}-CH_2-O-C_6H_4-O-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2}$		200～600	0.75～0.85	
6206	乙烯基环己烯双环氧	(O-环己烷环)$-\underset{O}{CH-CH_2}$	227	8	1.3	20～25
6221	3，4-环氧基环己烷甲酸 3′，4′-环氧基环己烷甲酯	(O-环己烷环)$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-CH_2-$(环己烷环-O)	$\frac{198}{5\ mmHg}$	350～450	0.75	
6269（269）	二甲基二氧化乙烯基环己烷（萜烯双环氧）	(O-环己烷环)$-\underset{O}{\overset{CH_3}{C}-CH_2}$	242	8	0.9～1.0	10
	环氧化-1 辛烯	$CH_3(CH_2)_5-\underset{O}{CH-CH_2}$		3		15～25
	苯乙烯氧化物（SO）	$C_6H_5-\underset{O}{CH-CH_2}$				10～15
	对甲苯基缩水甘油醚（CGE）	$CH_3-C_6H_4-O-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2}$				20～25
	1，4-丁二醇二缩水甘油醚（BDDE）	$\underset{O}{CH_2-CH}-CH_2-O-(CH_2)_4-O-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2}$				20～25
	丁二烯双环氧（BD）	$\underset{O}{CH_2-CH}-\underset{O}{CH-CH_2}$				10
	环氧氯丙烷	$\underset{O}{CH_2-CH}-CH_2Cl$	115.2	1～2	0.65	10



2.4 填料

胶黏剂中加入填料的目的是降低胶黏剂固化时的收缩应力，保证尺寸稳定性；增加硬度、模量、提高粘接力和耐热性；改善粘接工艺性能，延长胶的适用期；加入廉价填料还可降低成本。某些填料还赋予胶黏剂特殊功能，例如加入银粉、还原铜粉、炭黑等可制备导电胶黏剂。加入磁铁粉则可获得磁性。各种填料的使用与作用见表5.1-6。

表5.1-6 常用的填料

名　称	作　用	相对密度	粒度要求/目	参考用量/份
石英粉	提高硬度、降低成本、绝缘	2.2～2.6	>200	50～100
氧化铝粉	提高粘接强度和硬度	3.7～3.9	>270	20～80
钛白粉	提高黏附力、增白、介电、耐老化	4.3	>200	30～100
云母粉	提高强度和耐热性及吸湿稳定性，并可降低成本、绝缘	2.8～3.4	325	20～25
氧化铁粉	提高粘接强度	3.23	>200	50～80
生石灰	吸水	3.4	160～200	30～50
氧化锌粉	提高粘接强度	5.6	>200	30～50
三氧化二硼粉	提高耐热性	1.85		50～80
三氧化二锑粉	提高耐热性，并具阻燃性	5.6	325	10～30
五氧化二砷粉	增强高温耐老化性	4.08		30～50
三氧化二铬	提高耐腐蚀性	5.2		20～30
二硫化钼	提高耐磨性	4.8		20～100
氧化铍粉	增加导热性	3.1～3.2		30～50
石墨粉	增加耐磨性、导热性、导电性	1.6～2.3	>250	20～80
铬酸锌	耐盐雾			
硼酸锌	具有阻燃性			
硅酸铝	增加吸湿稳定性	2.6		
立德粉	增加黏度、降低收缩率	4.3	320	40～80
滑石粉	提高润滑性、降低成本	2.4～2.9	325	20～80
石棉粉	提高耐热性		>200	10～50
金刚砂	提高硬度	3.16～3.2		40～100
白炭黑	增加触变性、分散性			1～10
瓷粉	提高耐电弧性			40～80
膨润土	增加触变性			30～60
陶土	提高强度、降低成本	1.98～2.02		30～90
轻质碳酸钙	增加黏度、降低成本、增白	2.9	>200	10～50
铁粉	导热、增黏	7.8		40～200
铜粉	提高导热和导电性	8.9	>400	100～200
锌粉	提高粘接强度、加速固化反应	7.16	325	30～100
铝粉	提高粘接强度、耐高温、导热	2.7	>200	20～100
银粉	提高导电性	10.5		200～300
水泥	增加黏度、降低成本			50～150
羰基铁粉	增加导磁性			50～60
玻璃纤维	提高强度、抗冲击性和耐久性	2.6		10～40
石棉纤维	提高抗冲强度和耐热性			10～30
碳纤维	提高强度和耐烧蚀性	1.6～2.2		10～40
炭黑	导热、导电、着色、耐老化	1.8		30～100

2.5 增韧剂

增韧剂，有时也称增塑剂。主要用来提高胶黏剂的韧性，克服脆性，改进胶粘剂耐冲击性能和低温性能。增加耐疲劳强度，防止胶层裂纹扩展，增韧剂根据是否参加固化反应而分为惰性增韧剂和活性增韧剂两类。①惰性增韧剂不参加固化反应，又称增塑剂，有邻苯二甲酸酯类等。②活性增韧剂能参加固化反应，例如某些热塑性树脂（聚酰胺、聚乙烯醇缩醛树脂）和合成橡胶（聚硫橡胶、端羧基丁腈橡胶）等。常见的增韧剂见表5.1-7。



表 5.1-7　常见的增韧剂

分类	名 称	代 号	相对分子质量	相对密度	沸点/℃	外　观
惰性增韧剂	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	194.18	1.193	283	无色液体
	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	222.24	1.118	295	无色液体
	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	278.35	1.050	340	无色液体
	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	306.39	1.022	342	无色液体
	邻苯二甲酸二辛酯	DOP	396.40	0.987	384	无色液体
	癸二酸二辛酯	DOS	426.29	0.918	248/4 mmHg	淡黄色液体
	磷酸三乙酯	TEP	182.16	1.068	210	无色液体
	磷酸三丁酯	TBP	226	0.973	289	无色液体
	磷酸三甲酚酯	TCP	368.36	1.167	240	无色液体
	磷酸三苯酯	TPP	326.28	1.185	熔点 49～50	白色晶体
	亚磷酸三苯酯	TPP	310.28	1.184	360	无色液体，易结晶
	乙二醇酯	304				黄至褐色高黏度液体
	蓖麻油酯	302				黄至褐色高黏度液体
	一缩乙二醇酯	305				黄至褐色高黏度液体
活性增韧剂	低分子聚酰胺	650				棕黄色黏稠液体
		651				浅黄色高黏度液体
	聚硫橡胶	JLY-121	1 000			深褐色黏性液体
		JLY-124	±200			黑褐色黏稠液体
			4 000			
			±500			
	端羧基丁腈橡胶	CTBN				高黏度液体
	液态丁腈橡胶	丁腈-26				高黏度液体
		丁腈-40				
	液体端羧基聚丁二烯橡胶					
	液体端羟基聚丁二烯橡胶					
	不饱和聚酯树脂	182 304				中黏度液体 中黏度液体
	聚醚	N-330				中黏度液体

2.6　稳定剂

稳定剂是克服胶黏剂在粘接和使用过程中，因环境介质（光、热、氧、紫外线和射线）等因素对胶黏剂的粘接强度的破坏影响，提高胶黏剂的耐老化性能，延长使用寿命。应根据不同使用要求选用稳定剂。稳定剂有时也分别称为光稳定剂、热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗老化剂。常用稳定剂有酸类、芳香胺、仲胺类化合物。

2.7　防腐剂

防腐剂其功能是防止微生物或霉菌在胶黏剂的贮存与使用过程中造成胶黏剂的变质，粘接接头的破坏，对一些动、植物来源的胶黏剂（如淀粉和骨胶胶黏剂）中大多加入防腐剂。常用的防腐剂有甲醛、苯酚类、季铵盐类等。

2.8　偶联剂

偶联剂分有机硅烷（通式为 $RSiX_3$）和钛酸酯（$RxTiORy$）两大类。常用的有机硅烷偶联剂，其分子中一端基团经水解后与无机物或金属表面有好的亲和性，而另一端基团与有机树脂（胶黏剂）有好的相容性，从而使两种不同性质材料“偶联”起来，提高界面结合能力。有机硅偶联剂黏度较小，表面张力较低，容易渗入被粘物表面微细空隙中，有效改善不同性质或不相容物质的表面状态，提高粘接强度。有机硅烷偶联剂的类型和应用见表 5.1-8。

钛酸酯偶联剂的偶联反应机理与硅烷偶联剂的机理相似。通过烷氧基与无机物亲水表面发生化学键合，其余基团与高分子基体发生化学亲和，从而产生无机物与高分子基体之间的偶联作用。

有代表性的钛酸酯偶联剂见表 5.1-9。



表 5.1-8　有机硅烷偶联剂

牌　号	名 称	化 学 结 构 式	适用胶种
A-151	乙烯基三乙氧基硅烷	$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$	丙烯酸酯、不饱和聚酯、有机硅
A-172	乙烯基三（β-甲氧乙氧基）硅烷	$CH_2=CHSi(OC_2H_4OCH_3)_3$	丙烯酸酯、不饱和聚酯、有机硅
KH-550（A-1100）	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	$H_2NCH_2CH_2-CH_2Si(OC_2H_5)_3$	酚醛、环氧、聚氨酯、有机硅
KH-560（A-187、KBM-403）	γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	$CH_2-CH-CH-OCH_2-$ (O 桥接 CH_2 与 CH) $-CH_2-CH_2Si(OH_3)_3$	酚醛、环氧、聚氨酯、有机硅
KH-570（A-174、KBM-503）	γ-甲基丙烯酸酯丙基三甲氧基硅烷	$CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	丙烯酸酯、不饱和聚酯
KH-580（Z-6062）	γ-硫醇丙基三乙氧基硅烷	$HS-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$	酚醛、环氧、聚氨酯
KH-590（VTPS）	乙烯基三叔丁基过氧化硅烷	$CH_2=CHSi[OOC(CH_3)_3]_3$	丙烯酸酯、不饱和聚酯
南大-42	苯胺甲基三乙氧基硅烷	$C_6H_5NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$	环氧、酚醛、聚氨酯
B-201	二乙烯三胺基丙基三乙氧基硅烷	$H_2N(CH_2)_2NH-(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	环氧、酚醛、聚氨酯
南大-73	苯胺甲基三甲氧基硅烷	$C_6H_5NHCH_2Si(OCH_3)_3$	环氧、酚醛、聚氨酯
NS	α-（甲基丙烯酰氧基）甲基三乙氧基硅烷	$CH_2=C(CH_3)C(=O)OCH_2Si(OC_2H_5)_3$	丙烯酸酯、不饱和聚酯
702	N,N-双-(β-羟乙基)-氨基丙基三乙氧基硅烷	$(HOCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2CH_2-Si(OC_2H_5)_3$	酚醛、环氧

注：括号内表示国外牌号。

表 5.1-9　有代表性的钛酸酯偶联剂

牌号	化 学 名 称	结　构　式	应 用 范 围
KR TTS	三异硬脂酰基钛酸异丙酯	$CH_3-CH(CH_3)-O-Ti-[O-C(=O)-C_{17}H_{35}]_3$	聚烯烃、环氧、聚氨酯、碳酸钙、二氧化钛、石墨、滑石
KR 9S	三（4-十二烷基苯磺酰基）钛酸异丙酯	$CH_3-CH(CH_3)-O-Ti-[O-S(=O)_2-C_6H_4-C_{12}H_{25}]_3$	PP、PE、EVA、PAA、聚酯、炭黑、滑石、高岭土
KR 38S	三（二辛基焦磷酰基）钛酸异丙酯	$CH_3-CH(CH_3)-O-Ti-[O-P(=O)(OH)-O-P(=O)(O-C_8H_{17})_2]_3$	聚烯烃、PA、环氧 PVC、PET、碳酸钡、炭黑、石棉粉、TiO_2
KR 138S	二（二辛基焦磷酰基）氧化乙酰钛	$O=C-O$ / CH_2-O (螯合 Ti) $Ti-[O-P(=O)(OH)-O-P(=O)(O-C_8H_{17})_2]_2$	聚烯烃、环氧、PA、PVC、PET、碳酸钙、石棉粉、玻璃纤维、玻粉、TiO_2、云母、水泥、炭黑、石墨、SiO_2、碳酸钡、滑石粉
KR 212	二（二辛基磷酰基）钛酸亚乙酯	CH_2-O / CH_2-O (螯合 Ti) $Ti-[O-P(=O)(O-C_8H_{17})_2]_2$	PET、PE、PP、PS、云母、TiO_2、玻粉、高岭土、石棉、金刚砂、瓷粉、水泥、铁粉、MoS_2
KR 238S	二（二辛基焦磷酰基）钛酸亚乙酯	CH_2-O / CH_2-O (螯合 Ti) $Ti-[O-P(=O)(OH)-O-P(=O)(O-C_8H_{17})_2]_2$	PAA、ABS、PAN、丁腈橡胶、氧化铝、氧化镁、Fe_2O_3、Sb_2O_3、Cr_2O_3、ZnO、$CaCO_3$、$BaCO_3$、硅酸铝、硅酸锆



续表 5.1-9

牌号	化学名称	结构式	应用范围
KR 7	二（甲基丙烯酰基）-异硬脂酰基钛酸异丙酯	$CH_3-CH(CH_3)-O-Ti\langle^{O-C(=O)-C_{17}H_{35}}_{[O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2]_2}$	PE、PP、聚酯适于大多数填料
KR 36S	钛酸四异丙酯二（亚磷酸二月桂酯）酯	$[(CH_3)_2CH-O]_2Ti[O-P(O-(CH_2)_{11}-CH_3)_2]_2$	适合大多数高分子材料和大多数填料，尤其适于水溶性高分子及潮湿填料
KR 34S	三（二苯基丙烷基）-异丙基钛酸酯	$CH_3-CH(CH_3)-O-Ti[O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_5]_3$	PE、PP、环氧、PET、SiO_2、$BaCO_3$、滑石、石墨

3 胶黏剂分类

胶黏剂可按主要成分（基料）、物理形态、固化方式、受力情况、固化温度和用途的差异而有不同的分类方法。

3.1 按主要成分（基料）分

① 无机胶黏剂　以无机化合物为主要成分制成的胶黏剂称无机胶粘剂。包括硅酸盐、磷酸盐、氧化铝、氧化铜和陶土胶黏剂等。这些胶黏剂有较高的耐热性和耐老化性。但脆性大，韧性较差。使用的接头形式宜采用轴套或尽量避免弯曲和剥离等应力。广泛应用于工具、刀具、机械设备制造与维修方面。

② 有机胶黏剂　以天然或合成高分子物为主要成分制成的胶黏剂称有机胶黏剂。有机胶黏剂又根据来源不同分成天然胶黏剂和合成胶黏剂两大类。

天然胶黏剂材料来源丰富，价格较低，毒性小，但耐水、耐潮湿和耐微生物作用较差。主要用于家具、书籍装订、包装、木材加工和工艺品制造等领域。

合成胶粘剂品种繁多，在有机胶黏剂中占有十分重要的地位。通常它有较高的粘接强度、良好电绝缘性，耐腐蚀性和耐生物作用，而且可根据不同用途要求配制不同性能的胶粘剂。有机胶黏剂的分类见表 5.1-10。

3.2 按物理形态分

根据胶黏剂使用前其产品的形态分为以下几种。

1) 胶液　有溶剂型、乳液型和反应单体型。

2) 胶糊　有糊状、膏状和腻子状类型。

3) 胶粉　可在被粘物表面进行热喷涂，静电喷涂或在沸腾状中浸涂的粉状胶黏剂。

4) 胶棒　多为热熔性胶黏剂。可用热熔胶枪或挤涂设备将胶黏剂挤涂在被粘物表面进行粘接。

5) 胶膜　有热熔型和反应型两种胶膜。将制成的胶膜夹在两被粘物之间，加热加压，通过冷却或交联固化而达到粘接目的。

6) 胶带　通过将胶黏剂涂布在基材（纸、布、塑料薄膜）上制成的单面或双面的胶带，多为压敏胶带。

表 5.1-10　有机胶黏剂分类

天然胶黏剂	动物性		皮胶、骨胶、虫胶、酪素胶、血蛋白胶、鱼胶
	植物性		淀粉、糊精、松香、阿拉伯树胶、天然树胶、天然橡胶
	矿物性		矿物蜡、沥青
合成胶黏剂	合成树脂型	热塑性	纤维素酯类、烯类聚合物，如聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、过氯乙烯、聚异丁烯等、聚酯类、聚醚类、聚酰胺类、聚丙烯酸酯类、α-氰基丙烯酸酯类、聚乙烯醇缩醛类、乙烯－乙酸乙烯共聚物等
		热固性	酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、环氧树脂、有机硅树脂、呋喃树脂、不饱和聚酯树脂、丙烯酸酯树脂（SGA）、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、酚醛聚乙烯醇缩醛、酚醛聚酰胺、酚醛环氧树脂、环氧聚酰胺、环氧有机硅树脂、聚氨酯等
	合成橡胶型		氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、异戊橡胶、聚硫橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氯磺化聚乙烯、SBS、SIS
	树脂橡胶复合型		酚醛-丁腈、酚醛-氯丁、酚醛-聚氨酯、环氧-丁腈、环氧-聚硫

3.3 按接头受力情况分

① 结构用胶黏剂　可用于能承受较大荷载的结构件中粘接。粘接接头不但能承受而且可传递较大的应力，有较高的力学强度，如飞机、汽车、建筑上的结构部件的粘接。多为固化反应型胶黏剂。

② 非结构用胶黏剂　用于受力不大的各种材料的粘接。如包装材料、服装、玩具和木材加工等部门应用的胶黏剂。

3.4 按用途分

① 通用胶黏剂　能常温固化，并具有较好的粘接性能，适用于粘接多种金属和非金属材料。如零部件粘接、定位、装配、修补及竹木材加工工业用胶。

② 高强度用胶黏剂　粘接接头的力学强度高（一般剪切强度大于 15 MPa），能承受较大的应力，有适当的耐热性，综合性能较好。也称为结构用胶黏剂。

③ 软质材料用胶黏剂　粘接接头柔韧性好，有较高的剥离强度。可随被粘材料变形而相应变形。如橡胶制品、皮革制品、纤维纺织品、纸制品、无纺布、软质塑料、泡沫塑料等使用的胶黏剂。胶黏剂大部分是溶剂型，也有是乳液型和热熔型。

④ 热熔型胶黏剂　是一种以热塑性聚合物为主要成分，加热能熔融、冷却即固化的固体胶黏剂，常称热熔胶，具有无公害、适用期长、易贮运等特点。

⑤ 压敏胶及胶黏带　通常将压敏胶涂在纸或塑料膜或布基体上制成压敏胶带使用。通过指压即能粘接，多用于医用胶带、电线绝缘、标鉴、铭牌粘贴、金属和仪表表面的保护。胶黏剂多为溶剂型、乳液型和热熔型。

⑥ 功能胶黏剂　胶黏剂除具有通常的粘接性能外，还具有某些特殊功能，能满足特种需要。按功能特性可分为导电胶、磁性胶、点焊胶、医用胶、光学胶、光敏胶、应变胶、密封胶、耐高温和耐低温胶黏剂等。

3.5　按固化温度和工艺分

1）冷固化胶黏剂　固化温度低于20℃。
2）室温固化胶黏剂　固化温度为20～30℃。
3）中温固化胶黏剂　固化温度为31～100℃。
4）高温固化胶黏剂　固化温度大于100℃。
5）紫外光固化和电子束固化胶黏剂

众所周知，胶黏剂的分类方法很多。有些企业内部，根据胶黏剂使用条件也有一些分类方法。例如在航空工业中，因为需要热稳定结构胶黏剂，粘接金属和增强塑料的飞机骨架结构和蜂窝结构件，因此它可按照粘接件暴露在不同温度（-60～+350℃）下和航空流体中的力学（抗张、剪切、剥离力）性能来分类。

4　粘接强度

4.1　粘接力与粘接强度

评价粘接质量最常用的方法是测定粘接强度，它是粘接中的一项重要技术指标。粘接强度是指在外力作用下，使粘接接头中的胶黏剂与被粘物界面体系产生破坏时所需要的应力。但是值得注意的是粘接强度的大小不仅取决于胶黏剂的粘接力、胶黏剂的力学性能、被粘物的性质，而且与粘接工艺、被粘物表面处理、接头形式、受力情况（种类、大小、方向、频率）、环境因素（温度、湿度、压力、介质）、测试条件和实验技术有关。由于实际粘接强度受多种因素的影响，所以胶黏剂粘接力（按分子间作用力计算的理论值）与实际测定的粘接强度存在很大差异。这种差异如图5.1-2所示。

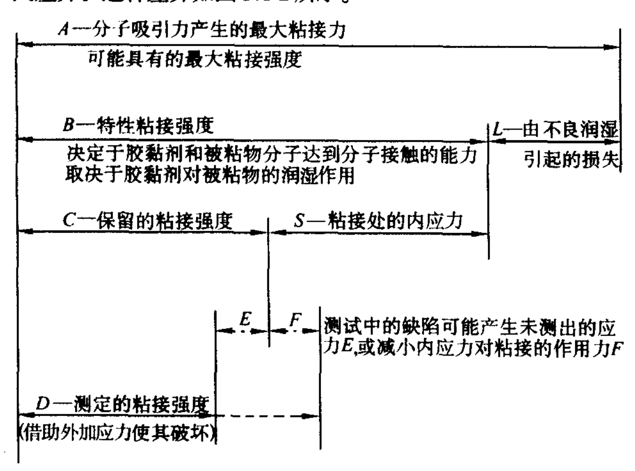


图5.1-2　有关粘接各因素之间的关系

4.2　粘接强度破坏类型

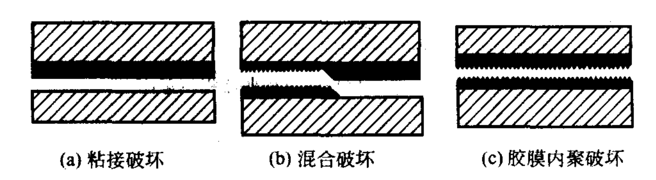
粘接接头的破坏强度取决于胶黏剂、被粘物和界面层三者中的最小强度，因此在外力作用下，接头通常发生三种破坏类型。

① 内聚破坏　在外力作用下，粘接接头的破坏发生在胶黏剂的基体内（图5.1-3c）。产生内聚破坏的粘接强度取决于胶黏剂的内聚强度。这种情况下应选择内聚能密度大，极性较大，模量较高的胶黏剂。

② 界面粘接破坏　在外力作用下，粘接接头的破坏发生在胶黏剂与被粘物的界面上，用肉眼观察是沿界面的纯粘接破坏（图5.1-3a），但真正的界面粘接破坏是不存在的，该破坏实际上是界面区因外界影响（如表面污染）而出现的弱界面层的内聚破坏。出现这种破坏状态就必须考虑对被粘物的表面进行必要的表面处理。

③ 混合破坏　在外力作用下，粘接接头的破坏兼有内聚破坏和界面粘接破坏两种类型（图5.1-3b），混合破坏常以两种破坏类型各自所占破坏总面积的百分比来表示其破坏的情况，从而提供改进措施。

内聚破坏或以内聚破坏为主的混合破坏是理想的破坏方式。因为它们之间的粘接力已超过胶黏剂的内聚强度，但是必须指出破坏方式不应作为选择胶黏剂接头的唯一标准。而在实际应用中，如果粘接接头强度低是由于存在弱边界层、表面处理不当和包裹空气等所引起的，那么观察和分析粘接接头破坏类型却是十分有意义的。



(a) 粘接破坏　(b) 混合破坏　(c) 胶膜内聚破坏

图5.1-3　粘接接头的破坏类型

5　选用粘接因素

在第1节中评价了用高分子胶黏剂粘接工艺用做连接方式的优缺点，这为工程设计和工艺人员用来判断应用胶黏剂粘接的可行性提供了一定的帮助。

设计产品中考虑用粘接工艺的重要因素：

1）根据被粘材料性质或连接组合件所要求的使用性能，确认通常使用的机械连接方法（例如铆接、焊接、螺栓接或钉接等）会导致连接组合件变形、破损、腐蚀或其他缺陷，只有通过粘接才能解决这类连接问题。

2）从功能考虑，需要连接件具有某些功能，如密封、绝缘、防腐等。而机械连接方法无法满足要求。

3）从成本考虑，虽然在某些场合下也可采用通常机械连接方法，但根据组合件的要求而采用胶黏剂粘接作为组装方法，可能成为一种降低生产成本或改进性能的手段而受到欢迎。

4）优势互补作用，把胶黏剂粘接和常规的机械连接方式相结合，发挥各自的特点。例如用螺栓来加固粘接接头的边沿。

一旦确定采用胶黏剂装配组合件时，只要认真注意有关胶黏剂粘接的几个相互依赖的基本步骤，就能得到满意的结果。

5）粘接接头的设计，根据粘接接头所需强度，确定接头应力、类型和大小进行设计。在接头设计过程中同时要考虑所选择的胶黏剂。那种在接头设计之后，才考虑选择胶黏剂的做法是常见的错误。因为设计的接头可能不适应胶黏剂

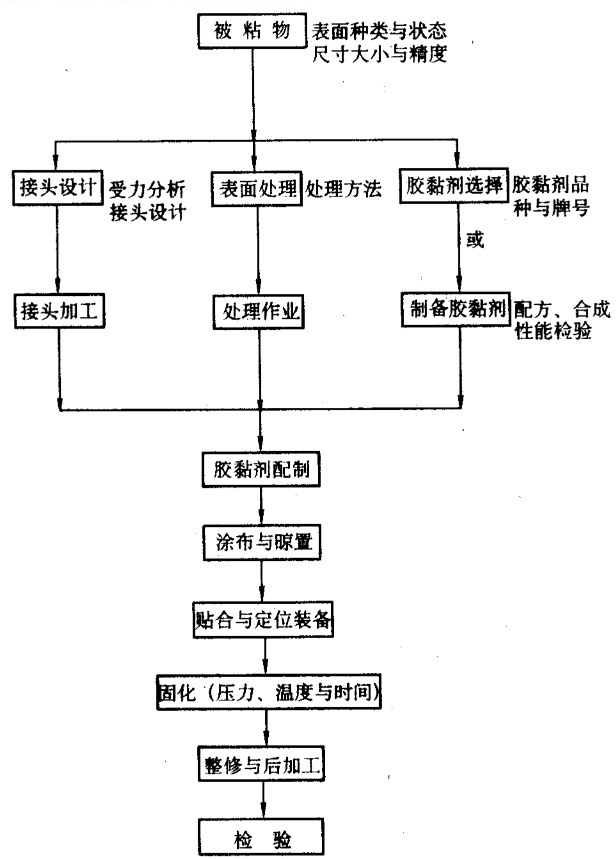


图 5.1-4 粘接工程与粘接作业流程示意图

粘接或者接头部件在粘接过程中不允许渗透，或者设计的公差不符合胶黏剂的收缩应力。

6）胶黏剂选择，综合考虑胶黏剂的性能和粘接接头所要求的性能。并确保接头设计与选择的胶黏剂的类型相适应。

7）表面制备，在接头设计及胶黏剂选择确定以后，选择合适的被粘物表面制备方法，对提高粘接强度和其他的性能十分有利。

8）部件的粘接，在粘接过程中，注意胶黏剂的正确使用方法和固化条件。

9）建立保证粘接的可靠性和耐久性的试验程序（过程的控制和测试）。

图 5.1-4 为粘接工程与粘接作业流程示意图。

编写：朱如瑾（四川大学）

第2章 粘接形成

1 固体表面特性

1.1 表面组成的多样性

固体的真实表面与基体内部从组成来看是完全不同的，经长期暴露在空气中的表面其差别更为明显。除非在绝对的真空条件下，即使是新生的固体表面通常也不可能绝对清洁。一般固体表面都会吸附存在于环境中的各种气体、油污、尘埃和水分等污染物。同时还易与空气中的氧作用生成氧化膜。因此固体表面通常是由气体吸附层、氧化层、氧化物基体过渡层、油污、尘埃、附着水膜等组成。

1.2 表面的不平滑性

固体表面，即使是精加工的研磨表面也不是真正的平滑表面，而是由峰谷组成的起伏不平的粗糙表面。通常用粗糙度表示表面不平滑的程度，即以长度单位 μm（$1\ \mu m = 10^{-3}$ mm）表示表面峰高或谷深的平均值。精加工研磨镜面其糙度可降低至 250 nm（0.025 μm）左右，但与分子大小或产生分子间作用力的距离 0.3～0.5 nm 相比较仍是相当大，即使两镜面接触也不能在整个平面上达到分子间的接触。两个固体表面间的接触通常只能是固体表面最高峰的点接触，接触面积约为几何面积的 1%。

1.3 表面的多孔性

固体表面的多孔性分两类情况，一类是基体本身和表面都属于多孔性，如木材、纸张、织物和皮革等材料。另一类是表面属于多孔性而基体本身是密实的，如金属和玻璃等材料。金属表面暴露于空气中会生成具有孔隙的薄氧化层，其中对阳极氧化的铝表面研究较完善。玻璃表面的碱性氧化（Na_2O 和 K_2O）物被凝结的水分侵蚀后，原由 Na_2O 和 K_2O 所占据的空间变成充满空气的孔隙，形成由 SiO_2 骨架组成的多孔表面。新生的多孔清洁表面，具有很强的吸附作用，贮存中易被环境污染。因此需要粘接的表面常常需要重新制备且不宜长时间存放。

1.4 表面的吸附性

液体内部围绕着的各个离子、原子或分子会产生力场的相互作用而处于平衡状态。固体表面则处于与空气或蒸汽相接触，因而其内部的那种力平衡不能在表面建立，表面层的原子、离子或分子的力场必然会扩展到固体表面以外的空间、吸附外界进入该力场作用范围的粒子，因此所有固体表面都具有吸附性。但是吸附什么样的物质，吸附的难易和多少是有选择性的，这取决于固体表面与被吸附物质的化学和物理因素。通常能与固体表面发生化学作用（即具有亲和力）的气体或凝结成液体后能润湿表面的蒸汽将易于被表面吸附。

1.5 表面的缺陷

固体表面易污染、不平滑性、多孔性和吸附性都使固体表面产生缺陷。但对高聚物而言，除了上述缺陷以外，还有下列情况引起的缺陷，用悬浮聚合工艺制得的聚合物表面常常带有悬浮剂的凝聚物。聚合物中的增塑剂和加工中的脱模剂常常会迁移到聚合物表面而形成弱边界层影响粘接性能。对于结晶聚合物，因为晶粒间的薄弱区或空隙而使表面产生微裂纹。

2 固体表面的润湿与铺展

2.1 润湿与接触角

当一种液体的液滴接触一个光滑固体表面时，由于液滴与固体表面分子的作用力不同，从而会出现下列三种状态，见图 5.2-1。

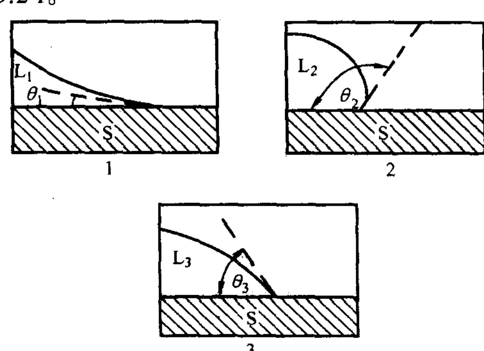


图 5.2-1 不同液体在固体表面上的润湿

1）液滴（L_1）与固体表面（S）分子间相互作用力（黏附力）大于液滴本身相互作用力（内聚力）。液滴能很好地润湿表面并有向表面铺展的性能，其 $\theta_1 \approx 0$。例如水滴在玻璃板上。

2）液滴（L_2）分子的内聚力大于液滴与固体表面（S）分子间的黏黏力。液滴不能很好润湿固体表面，有离开表面收缩成圆珠状的倾向，$\theta_2 > 90°$，例如水银滴在玻璃板上或水滴在荷叶上。

3）介于第 1）和第 2）种情况之间，液滴（L_3）仅部分润湿固体表面（S），且有一定的铺展性能，$0 < \theta_3 < 90°$。

根据润湿热力学条件，当固体与液体接触时，由于液滴边缘上各种张力处于平衡后，在液/固/气三相交界处与液滴圆弧面作切线，切线与固/液平面的夹角即称为接触角 θ，也可称润湿角。如图 5.2-2 所示。接触角大小由固体表面和液体性质所决定。

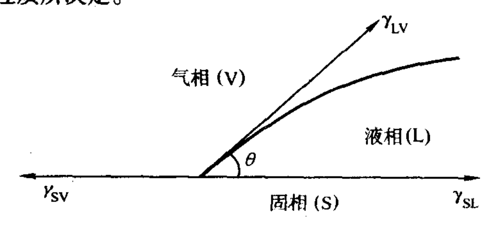


图 5.2-2 接触角形成

图中 γ_{SV} 为固体表面在液体饱和蒸气压下的表面张力（简称 γ_S），γ_{LV} 为液体在它自身饱和蒸气压下的表面张力（简称 γ_L），γ_{SL} 为固液间的界面张力。

上述参量之间有如下的关系式，称为 young 氏方程式

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \qquad (5.2\text{-}1)$$

由式（5.2-1）可看出 θ 角愈小，液滴在固体表面上愈容易润湿和铺展。当 $\theta = 0$，$\cos\theta = 1$，

则

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \qquad (5.2\text{-}2)$$

这是润湿与铺展的热力学极限情况，只有液体与固体表面具有相同性质时才能实现。

2.2 润湿与铺展

液体一开始接触固体表面时不能立即达到润湿平衡。只有当 $\gamma_S > (\gamma_{SL} + \gamma_L)$ 时，液体在此固体表面上才能铺展，cooper 和 Nattal 建立了如下方程式

$$S = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma_L) \qquad (5.2\text{-}3)$$

S 定义为初期铺展系数，

当 $S>0$，必能产生铺展，润湿性能好。

$S=0$，表示可能产生自动铺展，即能润湿。

$S<0$，不能产生铺展，即不能润湿。

有机液体在固体表面产生铺展时，液/气界面张力必大于固/液界面张力，所以 $\gamma_L > \gamma_{SL}$，可将 $(\gamma_{SL} + \gamma_L)$ 项近似等于 γ_L，则得到

$$S = \gamma_S - \gamma_L \qquad (5.2\text{-}4)$$

因此要满足 $S>0$，那么 $\gamma_S > \gamma_L$ 才是液体能够在固体表面产生自动铺展的条件。

在选择胶黏剂时必须考虑液体胶黏剂的表面张力要小于被粘材料的表面张力，这样才能很好地润湿固体表面，有利于提高粘接强度。

2.3 接触角的测定方法

接触角的数值在阐明固体表面性能时具有重要意义。随着科学技术的发展测定接触角的仪器和方法也愈来愈多。本节只介绍两种常用的测定方法。其他方法可参考有关文献资料。

1）静态接触角测定法（角度法）　将液滴试样滴在固体试样的表面上，此表面放在一测定仪的平台上，平台可上下、左右、前后三向调节光焦距。用平行光源水平照射液滴试样，经过液滴的光线通过棱镜反射到显微放大镜进行观察。调节显微镜目镜中的角度计和可移动切线尺，即可准确测出液滴在固体表面上的接触角（θ），例如日本 ERMA 公司制造的接触角测定仪就属于这种测定方法。

2）动态接触角测定法（平板法）　动态接触角（DCA）测定是采用 Wilhelmy 平板法。其工作原理是将一薄的试片板挂于天平一端，令试片部分浸入试样液体中。然后天平另一端加入砝码，直至达到平衡试片处于静态状态为止。如果天平另一端改为差动变压器取代砝码，通过差动变压器发出的讯号经过放大而变成全自动接触角测定仪。

美国产 CAHN DCA-312 动态接触角测定仪就是采用 wilhelmy 平板法原理设计的。仪器包括两部分：测试装置；数据及图形处理（计算机、打印机和绘制仪）设备。这种方法简单而可靠。可用于表征水溶性聚合物材料、复合材料、纤维、金属、水泥等润湿行为。DCA-312 也可用来测定许多液体的表面张力和界面张力。

2.4 影响接触角值的因素

1）接触角滞后的影响　当液滴滴在固体表面上时可自然形成一凸透镜形状 a（图 5.2-3），接触角为 θ。往液滴 a 中加入少量的相同液体时，则在底面积不发生变化的前提下液膜因弹性而变成一个体积更大一点的液滴 b。此时接触角由 θ 值变成了 θ_a 值，θ_a 值称为前进接触角。若从液滴 a 中吸出少量液体，此时虽底面积不变但因液滴体积减小而变成较小的液滴 c，接触角也由 θ 相应变小为 θ_r，称为后退接触角。前进接触角与后退接触角的差称为接触角滞后。接触角滞后是造成接触角测定值重现性较差的原因之一。

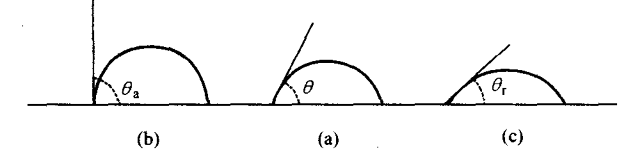


图 5.2-3　接触角的滞后现象

2）固体表面粗糙度的影响　实验结果表明一种不被液体润湿的固体表面，表面越粗糙其接触角愈大，越不易被润湿。一种能被液体润湿的固体表面、表面越粗糙其接触角愈小，越易被润湿。

3）固体表面不均匀性影响　固体表面的不均匀性或多相性会造成接触角滞后现象。与液体相互作用力强的那部分固体表面所测出的接触角是属后退接触角。与液体相互作用力弱的那部分固体表面所测出的是属前进接触角。

4）空气相对湿度和表面污染影响　由于固体表面吸附的水蒸气能掩盖固体表面本身特性，以及表面吸附污染杂质（如油污、汗迹等）都会影响接触角的测量。

因此在测定接触角时应尽可能控制测定环境的温度、湿度、液体蒸气压、液滴大小、表面清洁度和粗糙度等参数条件的相对一致性，以减少每次测定时的相对误差。

3 固体表面张力

3.1 表面张力

不管是液体表面张力还是固体表面张力，实际上系指液/气或固/气的界面张力。在液/气界面层，由于气体密度比液体密度小得多，气体分子对液体表面分子的作用力也就小，通常把气体分子的作用忽略不计，考虑到使用习惯和与液/液和液/固界面的区别，所以仍沿用表面张力一词。表面张力也是物质表面的主要性能之一。不同的物质由于其组成、结构不同，其表面张力也各异。

对液体表面张力而言，由于在液体表面层中，各个分子都受到垂直于液面并且指向液体内部的不平衡力的作用，处于不对称力场中。而液体体相内部的任一分子，则处于平衡稳定的对称力场中（如图 5.2-4）。据图 5.2-4 可知，要把一个分子从液体内部移到表面层就必须克服液体内部的作用力而做功，从而增加了该分子的位能。这种表面分子所具有的位能称表面能或表面自由能，这是热力学参数。实验表明：一个系统处于热力学稳定平衡时，应有最小的位能，所以液体表面分子有尽量挤入液体内部，尽可能缩小其表面的趋势，使得液面愈小，位能也越小，这种沿着表面收缩倾向的力叫液体表面张力。对于液体来说表面能、表面自由能和表面张力具有相同的物理涵义。

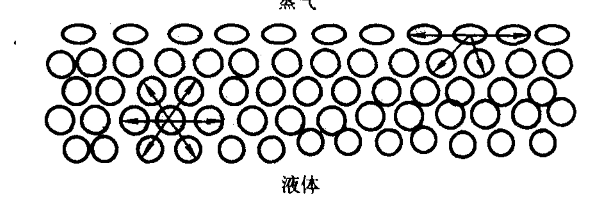


图 5.2-4　液体体相内分子与表面分子所处的状态

对于固体而言，当表面增加时其表面密度会发生变化。从热力学观点来看，由于固体表面很少能处在真正的热力学平衡。热力学一般理论不能适用于固体表面的众多问题。因此固体表面张力与表面能的数值有一定的差异。

表面张力可以用 N/m 或 J/m² 的单位表示。液体的表面



张力数值可经过直接测定方法得到，其测定方法很多，可参考有关书籍。因为固体不具有流动性，固体表面张力无法通过现有测量技术直接得到，而是通过一些间接方法或理论计算、推算出固体表面张力。各种固体的表面张力按其表面自由能的大小可分为低能表面和高能表面，其表面构成特点见表 5.2-1。

表 5.2-1 固体物质表面特点

高能表面物质	低能表面物质
分子间作用力强、极性大	分子间作用力弱、极性小
表面硬度大	表面硬度小
物质熔点高、结晶度高	物质熔点低、结晶度低
表面张力值 $>100\times10^{-3}$N/m	表面张力值 $<100\times10^{-3}$N/m
多为无机类物质、如金属、氧化物等	多为有机类物质，如聚合物、蜡类等

3.2 固体表面张力的测定与计算

了解固体聚合物的表面张力（或表面能），对研究聚合物的粘接、印刷、涂层等方面的问题具有重要的指导意义。下面将介绍几种获得固体聚合物表面张力值的方法。

3.2.1 临界表面张力测定法

Zisman 利用同系物已知表面张力值的液体在同种固体聚合物表面所测定的润湿接触角，用作图法可得到液体表面张力 γ_L 与 $\cos\theta$ 的直线或近似直线的关系图线。然后将所得直线外推至接触角 $\theta=0$ 时，则 $\cos\theta=1$，求得极限的值 γ_L，这相当于液体对聚合物固体表面完全润湿时的表面张力极限值。Zisman 把它定义为固体浸润的临界表面张力 γ_C，即 $\gamma_C=\lim\limits_{\theta\to0}\gamma_L$。图 5.2-5 为同系列而不同表面张力的液体在固体表面上测得的接触角的 $\cos\theta$ 对应关系。

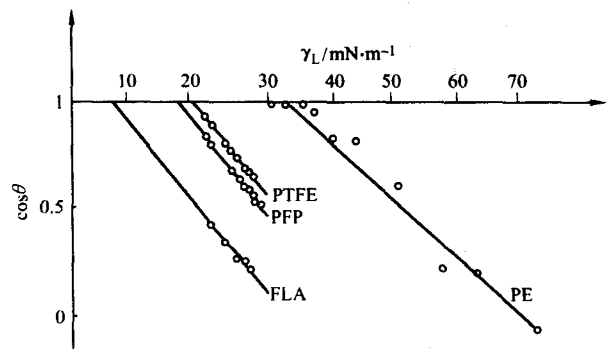


图 5.2-5 同系列而不同表面张力的液体与不同聚合物成形 cosθ 的关系

PE—聚乙烯；PTFE—聚四氟乙烯；PFP—聚全氟丙烯；PLA—全氟十二烷酸在 Pt 箔上的单分子层。20℃测

应当指出，利用 $\gamma_L-\cos\theta$ 关系图线外推到 $\theta=0$ 时所得到的临界表面张力与选择的液体系列的性质有关。畑敏雄等人利用非极性液体、极性液体和含氢键的液体对同一种固体表面测得的相应 θ 系列，外推至 $\theta=0$ 时则得到三条不同的 γ_C 图线。其中 γ_C^{NP} 用非极性液体得到，γ_C^{P} 用极性液体得到和 γ_C^{H} 用含氢键的液体得到。结果见表 5.2-2 所示。上述 γ_C 值的差异产生就是未用与固体表面同种类系列液体来测定。

此外，根据 young 氏方程和 Zisman 临界表面张力测定方法可以导出

$$\gamma_C=\lim_{\theta\to0}\gamma_L$$

$$\gamma_C=\gamma_S-\gamma_{SL} \tag{5.2-5}$$

表 5.2-2 聚氟代乙烯 γ_C 单位：mN·m^{-1}

聚合物名称	γ_C^{NP}	γ_C^{P}	γ_C^{H}	γ_C（Zisman）
聚四氟乙烯	19.3	21.4	14.3	18.5
聚三氟乙烯	22.2	26.4	29.0	22.0
聚偏二氟乙烯	26.0	39.1	40.0	25.0
聚氟乙烯	—	43.4	44.2	28.0

式（5.2-5）表示两种意义：①临界表面张力 γ_C 比实际表面张力要小；②测定临界表张力时，选择固体与液体的配对不同其 γ_L 也不同，固液两相亲和性好则 γ_{SL} 值小，$\gamma_C=\gamma_S$，否则 $\gamma_C<\gamma_S$。

3.2.2 聚合物熔体外推测定法

通过测定聚合物在不同温度下的熔体表面张力，利用其线性关系外推到 20℃时的表面张力作为该聚合物的固体表面张力，如图 5.2-6 所示。该方法在测定聚合物熔体表面张力时存在操作上的困难，所测出的表面张力值不会像测低分子液体那样精确。而且用不同的方法测得的结果也会出现较大的偏差。另外，此方法外推时要考虑过程相变对表面张力的影响。但可以不考虑二级相变的玻璃化转变的影响。该方法一般适合于非晶相高聚合物。

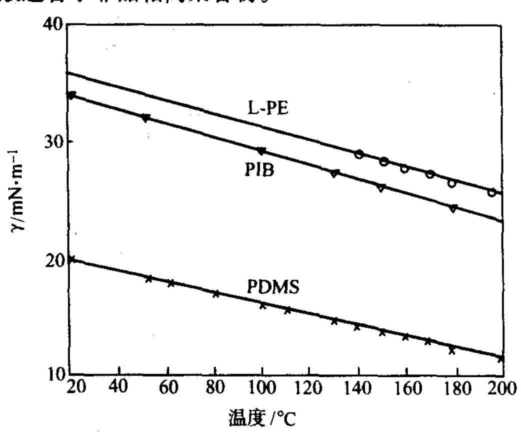


图 5.2-6 表面张力与温度的关系

L-PE—线型聚乙烯；PIB—聚异丁烯；PDMS—聚三甲基硅氧烷

3.2.3 内聚能密度计算法

除了 Zisman 提出的用测试方法，求得临界表面张力（γ_C）外，S.Wu 根据表面张力与内聚能密度（δ^2）的关系，以各种聚合物的实验值 δ 对 γ_C 实验值作图，得到相关系数，提出了用经验式计算 γ_C 的方法

$$\gamma_C=0.327\left(\frac{\sum Fi}{n_s}\right)^{1.85}\left(\frac{n_s}{V_m}\right)^{1.52} \tag{5.2-6}$$

式中，$\sum Fi$ 为链节（重复单元）中各基团摩尔引力常数的总和，$(\mathrm{J/cm})^{1/2}$；n_s 为一个链节的原子数；V_m 为一个链节的摩尔体积（$\mathrm{cm^3/mol}$）。V_m 由聚合物密度 ρ、链节的分子量 M 来决定，即 $V_m=M/\rho$。

式（5.2-6）的改进式为

$$\gamma_C=0.437\left(\frac{\sum Fi}{n_s}\right)^{1.82}\left(\frac{n_s}{V_m}\right)^{1.62} \tag{5.2-7}$$

用（5.2-7）式计算的 80 多种聚合物的 γ_C 值有 50 多种是和实验 γ_C 值相一致。

L、H、Lee 也提出了计算 γ_C 的方程式

$$\gamma_C^{0.43}=K\delta\phi V_m^{0.14} \tag{5.2-8}$$

式中，K 为常数，对液体与类似液体的聚合物为 0.24；

δ 为溶解度参数；ϕ 为分子相互作用参数；V_m 为一个链节的摩尔体积。按（5.2-8）式计算 γ_C 的值与实验值比较偏差稍大。

我国学者以式（5.2-6）为基础，提出了与实验值比较误差最小的最优化数学模型，经计算机处理得到下列计算式

$$\gamma_C = 0.7\left(\frac{\sum Fi}{n_s}\right)^{1.88}\left(\frac{n_s}{V_m}\right)^{1.57} \quad (5.2\text{-}9)$$

式（5.2-9）能适用于更多类型聚合物的 γ_C 计算，其相对误差≤10%。此外还根据 L、H、Lee 提出的计算共聚物临界表面张力 γ_{CC} 的经验式。提出下列计算式

$$\gamma_{CC} \approx N_x\gamma_{cx} + N_y\gamma_{cy} + \cdots \quad (5.2\text{-}10)$$

式中，N_x 和 N_y 为共聚单体的摩尔数，γ_{cx} 和 γ_{cy} 为根据加和性原理，利用式（5.2-9）计算的各均聚物的临界表面张力。只要已知共聚单体的配比，各均聚物的链节结构及共聚物的密度，就可以计算出 γ_{CC} 值。式（5.2-10）用于计算共聚物临界表面张力时，数据易得，计算简单，适用范围比 Lee 提出的计算式更广。

3.2.4 状态方程法

S. Wu 将 young 方程、Good&Ginfalco 方程和 Zisman 所给临界表面张力的定义结合在一起，可得到下列关系式

$$\cos\theta = 2\phi\left(\frac{\gamma_S}{\gamma_L}\right)^{1/2} - 1 - \left(\frac{\pi_e}{\gamma_L}\right) \quad (5.2\text{-}11)$$

式中，θ 为接触角；ϕ 为分子相互作用参数；π_e 为铺展压。

根据临界表面张力定义 $\gamma_C = \lim\limits_{\theta\to 0}\gamma_L$，和式（5.2-11）合并并展开成级数则

$$\gamma_C = \phi^2\gamma_S - \pi_e + \frac{\pi_e^2}{4\phi^2\gamma_S} + \cdots \quad (5.2\text{-}12)$$

式（5.2-12）收敛后，可近似为

$$\gamma_{C,\phi} = \phi^2\gamma_S - \pi_e \quad (5.2\text{-}13)$$

为了强调 γ_C 是 ϕ 的函数用 $\gamma_{C,\phi}$ 代替 γ_C，实际上 $\gamma_{C,\phi} = \gamma_C$。当液固两相极性相等时，$\phi_{max} = 1$，$\pi_e << 1$，则式（5.2-13）可近似为 $\gamma_{C,\phi max} \approx \gamma_S$。

将式（5.2-13）代入式（5.2-11），则得到状态方程为

$$\gamma_{C,\phi} = \frac{1}{4}(1+\cos\theta)^2\gamma_L \quad (5.2\text{-}14)$$

只要测定一组测试液在固体聚合物表面上的接触角，根据式（5.2-14）就可计算出一组 $\gamma_{C,\phi}$ 值。用 $\gamma_{C,\phi}$ 对 γ_L 作图，可得到一条状态方程曲线。此曲线上的 $\gamma_{C,\phi}$ 最大值，即为该固体聚合物的表面张力 γ_S。图 5.2-7 为聚乙烯和聚四氟乙烯状态方程曲线。

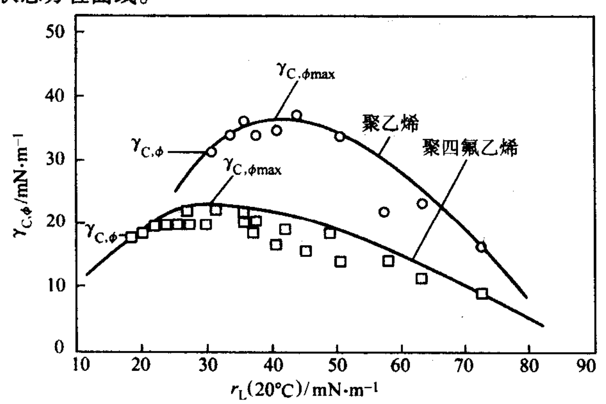


图 5.2-7 聚乙烯和聚四氟乙烯的状态曲线

3.2.5 调和平均法

根据 Fowker 理论认为有机物的表面张力主要是由表面张力的色散分量 γ^d 和表面张力的极性分量 γ^p 组成，即

$$\gamma_S = \gamma^d + \gamma^p \quad (5.2\text{-}15)$$

把调和平均方程原理用于 young 氏方程可以得到以下联立方程式

$$(1+\cos\theta_1)\gamma_{L_1} = 4\left(\frac{\gamma_{L_1}^d\gamma_S^d}{\gamma_{L_1}^d+\gamma_S^d} + \frac{\gamma_{L_1}^p\gamma_S^p}{\gamma_{L_1}^p+\gamma_S^p}\right) \quad (5.2\text{-}16)$$

$$(1+\cos\theta_2)\gamma_{L_2} = 4\left(\frac{\gamma_{L_2}^d\gamma_S^d}{\gamma_{L_2}^d+\gamma_S^d} + \frac{\gamma_{L_2}^p\gamma_S^p}{\gamma_{L_2}^p+\gamma_S^p}\right) \quad (5.2\text{-}17)$$

式中，γ_{L_1} 和 γ_{L_2} 分别表示两种不同测试液体的表面张力；$\gamma_{L_1}^d$ 和 $\gamma_{L_2}^d$ 分别表示两种不同测试液体的表面张力的色散力分量；$\gamma_{L_1}^p$ 和 $\gamma_{L_2}^p$ 分别表示两种不同测试液体的表面张力的极性分量；θ_1 和 θ_2 分别为测试液 L_1 和 L_2 在固体表面上的接触角。

因此，只要测出 L_1 和 L_2 在固体聚合物表面上的接触角 θ_1 和 θ_2，并从有关手册上查出两种测试液体的表面张力及其色散分量和极性分量，然后将其代入式（5.2-16）和式（5.2-17）就可计算出 γ_S^d 和 γ_S^p。通过式（5.2-15）求出固体表面张力 γ_S。

通常选用的测试液体为水（极性较大）和二碘甲烷（极性较小）。这两种液体的表面张力及表面张力的色散分量和极性分量都易查得。设水为测试液 1，二碘甲烷 2。

$\gamma_1 = 72.8$ mN/m，$\gamma_2 = 50.8$ mN/m；$\gamma_1^d = 22.1$ mN/m，$\gamma_2^d = 44.1$ mN/m；

$\gamma_1^p = 50.7$ mN/m，$\gamma_2^p = 6.7$ mN/m。

固体表面张力的测定和计算方法很多，因篇幅关系，仅介绍上述 5 种方法。现将这 5 种方法所得到的部分固体聚合物表面张力值列于表 5.2-3 中。

表 5.2-3 部分固体聚合物表面张力值

$mN \cdot m^{-1}$

测试方法 固体聚合物	Zisman 临界表面张力 γ_C	熔体外推法 γ_S	状态方程法 γ_S	调和平均法 γ_S	内聚能密度计算法 γ_C	
					式(5.2-6)	式(5.2-9)
聚乙烯	31	35.7（线型）	35.9	36.1	32.67（线型）	33.91（线型）
		35.3（支链型）			30.28（支链型）	31.35（支链型）
聚丙烯	29	30.1			26.82	28.06
聚异丁烯	27	33.6(Mn = 2 700)			24.25	25.67
聚苯乙烯	33	40.7($M\eta$ = 44 000)	43.0	42.6	34.59	34.08
聚氯乙烯	39	42.9	43.8	41.9	42.13	39.44
聚氯丁二烯	38	43.6($M\eta$ = 30 000)			39.57	37.49
聚三氟氯乙烯	31	30.9(Mn = 1 280)	32.1	30.1	31.71	29.17
聚四氟乙烯	19	21.5($M\eta$ = 1 088)	22.6	22.5	20.91	20.80
聚三氟乙烯	22		29.5	27.3		
聚醋酸乙烯	37	36.5(Mw = 11 000)			37.8	37.2
聚乙烯醇	37				38.9	39.7



续表 5.2-3

测试方法 / 固体聚合物	Zisman 临界表面张力γ_C	熔体外推法 γ_S	状态方程法 γ_S	调和平均法γ_S	内聚能密度计算法 γ_C	
					式(5.2-6)	式(5.2-9)
聚甲基丙烯酸甲酯	36	41.1($M\eta$ = 3 000)	42.5	41.2	35.47	35.6
聚甲基丙烯酸乙酯	33	35.9($M\eta$ = 5 200)			32.8	33.03
聚甲基丙烯酸丁酯	32	31.2($M\eta$ = 37 000)			32.12	32.56
聚丙烯酸甲酯	41	40.1(Mn = 25 000)			39.37	38.79
聚丙烯酸乙酯	35	37(Mn = 28 000)			34.46	34.16
聚对苯二甲酸乙二醇脂	43	44.6(Mn = 25 000)	44.0	42.1	45.54	43.06
聚酰胺-66(尼龙 6.6)	46	46.5	43.8	44.7	46.65	47.03
聚二甲基硅氧烷	24	19.8(Mn = 6 274)			22.65	23.04
石蜡	23	35	32	31.0		
环氧树脂(胺类固化)	44					
脲醛树脂	61					
酚醛树脂(线型)					47.7	46.1

3.3 聚合物表面张力影响因素

3.3.1 温度影响

聚合物表面张力和低分子表面张力一样，表面张力随温度升高而呈线型降低，其温度系数为 $-(\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}T)$ 约 0.05～0.08 mN/m。由于高分子链比低分子链要长，分子链的构象受空间限制大，分子链排列要规整一些，表面熵值亦小，所以高分子的值比低分子的要小。表 5.2-4 为聚合物的表面张力与温度的关系。

表 5.2-4 聚合物的表面张力与温度的关系

聚合物	分子量	表面张力			温度系数 $-(\mathrm{d}\gamma-\mathrm{d}T)$	极性 x^p
		20℃	140℃	180℃		
聚乙烯(线型)	M_w = 67 000	35.7	28.8	26.5	0.057	0
聚丙烯(无规)	M_n = 3 000	28.3	25.5	21.9	0.04	0
聚苯乙烯	M_η = 44 000	40.7	32.1	29.2	0.072	0.168
聚氯丁二烯	M_η = 30 000	43.6	33.2	29.8	0.086	0.108
聚甲基丙烯酸甲酯	M_η = 3 000	41.1	32	28.9	0.076	0.281

3.3.2 分子量影响

聚合物的表面张力通常随分子量增大而增大。Legrand 和 Gaines 提出了聚合物表面张力与分子量的 $M_n^{-2/3}$ 呈线型关系的方程式

$$\gamma = \gamma_\infty - K_e\ (\overline{M}_n)^{-2/3} \qquad (5.2\text{-}18)$$

式中，γ 为聚合物表面张力；γ_∞ 分子量无穷大时的表面张力；$\overline{M}_n$数均分子量；常数 K_e 是直线的斜率，受聚合物端基化学特性的影响。若聚合物端基含有羟基（如聚乙二醇、聚丙二醇），因端羟基之间的氢键作用，将产生分子量对表面张力影响不大的结果。表 5.2-5 为表面张力与相对分子质量的关系。

表 5.2-5 表面张力与分子量的关系

聚合物	相对分子质量	表面张力(20℃)/mN·m^{-1}	聚合物	相对分子质量	表面张力(20℃)/mN·m^{-1}
聚乙烯(支链型)	Mn = 2000	33.7	聚四氟乙烯	M = 1088	21.5
	Mn = 7000	35.3		M = ∞	23.9
	Mn = ∞	36.8			

3.3.3 表面组成影响

对于聚合物而言，有时表面结构相似，但由于表面组成的不同，而影响聚合物的等当比容与密度，从而导致表面张力的改变。表 5.2-6 为逐步卤化对聚乙烯表面张力的影响。表明聚乙烯逐步氯化过程中其产品的等当比容和密度也发生逐步变化，表面张力变大。聚乙烯逐步氟化则表面张力逐步变小。

表 5.2-6 逐步卤化对聚乙烯表面张力的影响

氯化聚乙烯	表面张力/mN·m^{-1}	氟化聚乙烯	表面张力/mN·m^{-1}
聚乙烯	35.9	聚乙烯	35.9
聚氯乙烯	43.8	聚氟乙烯	37.5
聚二氯乙烯	45.2	聚二氟乙烯	36.5
聚三氯乙烯	53.0	聚三氟乙烯	29.5
聚四氯乙烯	55.0	聚四氟乙烯	22.6

3.3.4 相转变影响

对于结晶型聚合物，当从熔体冷却成晶体的相变过程中，通常会发生密度的转折变化，所以表面张力在此时也会发生转折变化。因此表面张力和密度存在下列关系

$$\gamma_{cr} = \left(\frac{\rho_{cr}}{\rho_a}\right)^n \gamma_a \qquad (5.2\text{-}19)$$

式中，γ_{cr}为结晶相表面张力；γ_a为非结晶相表面张力；ρ_{cr}为结晶相密度；ρ_a为非结晶相密度；n 为 macleod 指数（约为 4）。

由于晶相的密度大于非晶相密度，所以晶相的表面张力（γ_{cr}）一般也大于非晶相的表面张力（γ_a）。对于含有非晶相的半晶体聚合物，往往其本体内部的非晶相物被迁移到表面，使其成为覆盖着较多的非晶相无定形表面层，从而降低了表面张力。为了提高表面结晶度和表面张力则可通过成核作用，即将聚合物熔体在具有不同成核活性的表面上冷却固化而得到。

4 聚合物间的界面张力

4.1 界面张力与黏合功

聚合物与聚合物的界面张力是涉及到两物质之间的表面张力的相互作用和物质极性的影响。

Dupre 设想要使 1 cm^2 界面上液体和固体分离，需要作一可逆黏合功 W_A，它是表征粘接性能的热力学参数。其定义为

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \qquad (5.2\text{-}20)$$

从式（5.2-20）可知，液体和固体的界面张力 γ_{SL} 越小，相应界面分离需要作的可逆黏合功就越大，界面粘接强度就高。

由式（5.2-1）和式（5.2-20）可得

$$W_A = \gamma_L\ (1 + \cos\theta) \qquad (5.2\text{-}21)$$

从式（5.2-21）可以看出，θ 角越小液体对固体表面润湿性愈好，界面粘接力越大。

对于两种相互亲和的液体（γ_{L1}、γ_{12}）体系之间相互作用。由于 $\gamma_{SL}=0$，$\gamma_S=\gamma_{L1}$，则

$$W_A=\gamma_{L1}+\gamma_{12} \quad (5.2\text{-}22)$$

对于同种液体，则 $\gamma_{L1}=\gamma_{12}=\gamma_L$，$W_A$ 的定义为液体的内聚能（内聚功），用 W_c 表示

$$W_C=2\gamma_L \quad (5.2\text{-}23)$$

由式（5.2-3），式（5.2-20）和式（5.2-23）可得

$$S=W_A-W_C \quad (5.2\text{-}24)$$

根据式（5.2-24），当 $S>0$ 则 $W_A-W_C>0$，$W_A>W_C$ 时，也就是当液体和固体表面间的相互作用力大于液体内部的作用力时，液体在固体表面即可自然产生浸润和铺展。此时粘接接头受力破坏时，将发生在液体内部而非在粘接界面上。因此使液体胶黏剂转变成固体聚合物是提高粘接强度的有效措施之一。

4.2 界面张力计算

由 4.1 节已讨论过的界面黏合功和内聚功的式（5.2-20）和式（5.2-23）可以改变为

$$\omega_{12}=\gamma_1+\gamma_2-\gamma_{12} \quad (5.2\text{-}25)$$

$$\omega_{11}=2\gamma_1 \text{ 或 } \omega_{22}=\gamma_2 \quad (5.2\text{-}26)$$

ω_{12} 为界面黏合功；γ_1 和 γ_2 分别为 1 相和 2 相的表面张力；γ_{12} 为界面张力。

根据 Berthelot 的假设。两相之间的黏合功等于各相内聚功乘积的几何平均值。则

$$\omega_{12}=\sqrt{\omega_{11}\omega_{22}}=2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (5.2\text{-}27)$$

由式（5.2-25）和式（5.2-27）可以调整为

$$\gamma_{12}=\gamma_1+\gamma_2-2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (5.2\text{-}28)$$

从界面分子相互作用理论和极性理论出发，以式（5.2-28）为基础，可以归纳成下列几种计算聚合物与聚合物界面张力的方程式供参考。

（1）Good-Girifalco 方程

$$\gamma_{12}=\gamma_1+\gamma_2-2\phi_{12}\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (5.2\text{-}29)$$

式中提出了表征分子相互作用的热力学性质参数 ϕ_{12}，聚合物间的 ϕ_{12} 值一般在 0.5～1.2 之间。

（2）Fowkes 方程

$$\gamma_{12}=\gamma_1+\gamma_2-2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d} \quad (5.2\text{-}30)$$

式中未设极性项，适用于计算非极性或弱极性聚合物间的界面张力。

（3）Owen-Kaelble-Chan 方程（几何平均方程）

$$\gamma_{12}=\gamma_1+\gamma_2-2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d}-2\sqrt{\gamma_1^p\gamma_2^p} \quad (5.2\text{-}31)$$

适合于极性聚合物间或低表面能和高表面能物质间的界面张力的计算。

（4）SW_n 方程（调和平均方程）

$$\gamma_{12}=\gamma_1+\gamma_2-\frac{4\gamma_1^d\gamma_2^d}{\gamma_1^d+\gamma_2^d}-\frac{4\gamma_1^p\gamma_2^p}{\gamma_1^p+\gamma_2^p} \quad (5.2\text{-}32)$$

适合于极性聚合物间，低表面能和高表面能物质间的界面张力计算。

（5）Kitazaki-Hata 方程

$$\gamma_{12}=\gamma_1+\gamma_2-2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d}-2\sqrt{\gamma_1^p\gamma_2^p}-2\sqrt{\gamma_1^h\gamma_2^h} \quad (5.2\text{-}33)$$

此式考虑了能形成氢键的物质对界面张力的影响，适用于具有色散力，一般极性力和氢键力的聚合物间界面张力的计算。

固体聚合物的表面张力及其分量数值是计算界面张力的重要参数。现将部分聚合物的值列于表 5.2-7 中。

表 5.2-7　部分聚合物表面张力及其分量（20℃）

MN·m⁻¹

聚合物	γ^d	γ^p	γ^h	γ^S	γ^C
聚乙烯	35.6	0	0	35.6	31
聚丙烯	29.8	0	0	29.8	29.0
聚四氟乙烯	19.4	2.1	0	21.5	18.5
聚三氟乙烯	22.1	7.8	1.3	31.2	22
聚偏二氟乙烯	27.6	9.1	3.5	40.2	25
聚偏二氯乙烯	43.0	1.9	0.9	45.8	40
聚氯乙烯	43.7	0.1	0.2	44	39
聚甲基丙烯酸甲酯	42.7	0	0.8	43.5	39
聚苯乙烯	33.8	6.8	0	40.6	33
聚对苯二甲酸乙二醇酯	42.7	0.6	0.5	43.8	43
尼龙 66	42.0	1.4	3.1	46.5	46
聚醋酸乙烯	19.2	9.4	—	28.6	33
聚二甲基硅氧烷	13.5	0.6	—	14.1	24
聚丙烯酸甲酯	23.9	7.9	—	31.8	35
聚丙烯酸正丁酯	22.8	2.5	—	25.3	31

4.3 界面张力的影响因素

4.3.1 温度对界面张力值的影响

聚合物对的界面张力是通过聚合物对的溶液或熔体来测定。在不同的温度下所测得的界面张力值略有不同，界面张力与绝对温度（$-\frac{d\gamma}{dT}$）一般呈线性关系。几种聚合物对界面张力与温度的关系见表 5.2-8 所示。

表 5.2-8　不同温度下的聚合物对界面张力

聚合物对	界面张力/mN·m⁻¹				$-(d\gamma/dT)$/mN·(m·K)⁻¹
	20℃	100℃	140℃	180℃	
L-聚乙烯/聚苯乙烯	8.3	6.7	5.9	5.1	0.020
L-聚乙烯/聚醋酸乙烯酯	14.6	12.4	11.3	10.2	0.027
B-聚乙烯/聚氯丁二烯	4.6	4.0	3.7	3.4	0.0075
L-聚乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯	11.8	10.4	9.7	9.0	0.018
L-聚乙烯/聚丙烯酸甲酯	10.6	9.1	8.4	7.7	0.018
聚丙烯/聚二甲基硅氧烷	3.2	3.0	2.9	2.8	0.002
聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯	3.2	2.2	1.6	1.1	0.013
聚醋酸乙烯/聚甲基丙烯酸正丁酯	4.2	3.3	2.9	2.5	0.010
聚甲基丙烯酸甲酯/聚甲基丙烯酸正丁酯	3.4	2.4	2.0	1.5	0.012
聚丙烯酸甲酯/聚丙烯酸乙酯	2.4	1.7	1.4	1.1	0.008

4.3.2 分子间作用力的影响

Good 及 Girifalco 为研究两相相互作用情况，提出了相互作用参数的概念，其定义为：分子相互作用参数 ϕ_{12} 为黏合功和各相内聚功之积的均方根比即

$$\phi_{12}=\frac{\omega_{12}}{(\omega_{11}\omega_{22})^{1/2}} \quad (5.2\text{-}34)$$



将式（5.2-25）、式（5.2-26）代入上式可得到式（5.2-29），若通过实验求出 γ_1、γ_2 和 γ_{12} 值，则可用式（5.2-29）计算出 ϕ_{12} 值。

分子相互作用力包含分子极比度 α，偶极矩 μ 和电离能 I 等三种。因此，相互作用参数可用下列函数式表示

$$\phi_{12}=\phi_{12}(\alpha_1, \alpha_2, \mu_1, \mu_2, I_1, I_2) \quad (5.2\text{-}35)$$

Good 经推算之后，提出了下列函数关系式

$$\phi_{12}=\frac{\frac{1.5\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}{I_1+I_2}+0.33(\alpha_1\mu_2^2+\alpha_2\mu_1^2)+\frac{0.29\mu_1^2\mu_2^2}{KT}}{\left[\left(0.75\alpha_1^2 I_2+0.66\alpha_1\mu_1^2+\frac{0.29\mu_1^4}{KT}\right)\left(0.75\alpha_2^2 I_1+0.66\alpha_2\mu_2^2+\frac{0.29\mu_2^4}{KT}\right)\right]^{1/2}} \quad (5.2\text{-}36)$$

式中两相分子的 α，μ，I 参数可从相关手册中查得，K 为 Boltzamann 常数，T 为绝对温度。根据式（5.2-36），即可计算出分子相互作用参数 ϕ_{12} 值。部分聚合物对的相互作用参数见表 5.2-9 所示。

表 5.2-9　部分聚合物对的相互作用参数 ϕ_{12} 值

聚合物对	ϕ_{12}		
	20℃	140℃	180℃
聚醋酸乙烯/L-聚乙烯	0.798	0.804	0.798
聚醋酸乙烯/聚异丁烯	0.860	0.864	0.865
聚甲基丙烯酸甲酯/L-聚乙烯	0.845	0.841	0.838
聚苯乙烯/L-聚乙烯	0.893	0.905	0.907
聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯乙烯	0.962	0.974	0.976
聚甲基丙烯酸丁酯/聚醋酸乙烯	0.941	0.950	0.950
聚氯丁二烯/B-聚乙烯	0.947	0.943	0.942
聚醋酸乙烯/聚二甲基硅氧烷	0.891	0.880	0.873

4.3.3　添加成分对界面张力的影响

两种聚合物组分的界面张力，因加入第三组分而会使界面张力发生变化。若加入的第三组分能增强两种聚合物的相溶性，则能使两相的界面张力降低，这种成分叫增溶剂。反之，若加入的第三组分，不能改善两相的相溶性，则会使两相的界面张力升高。用加入第三组分来调节界面张力的方法，在聚合物共混工艺上具有重要的指导意义。

Patterson 在聚二甲基硅氧烷/聚醚共混体系中，添加 60/40 的聚二甲基硅氧烷/聚氧乙烯共聚物。实验结果发现，添加组分的加入使界面张力降低了 72%，但当添加物浓度超过 1%时其效果影响较小，见图 5.2-8 所示。另外，添加成分中引入不同基团对界面张力降低的影响也有不同。如在聚二甲基硅氧烷分子上引入羧基、羟基和胺基，发现对界面张力的降低的效果是羧基 > 羟基 > 胺基。

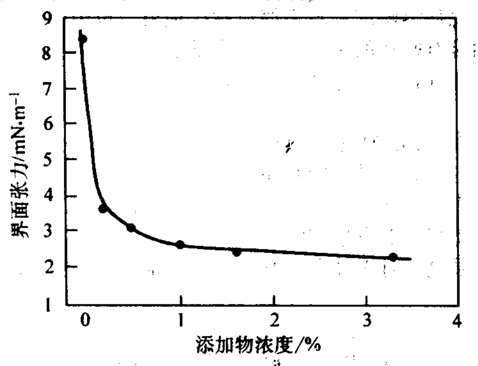
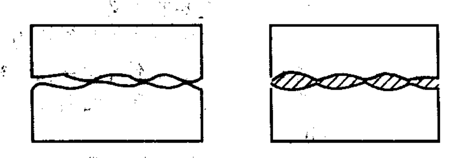


图 5.2-8　添加 60/40 聚二甲基硅氧烷/聚氧乙烯共聚物到聚二甲基硅氧烷和聚醚共混体系中，添加物浓度对界面张力的关系

5　界面粘接

5.1　胶黏剂的作用

根据固体表面的不平滑性、多孔性和可吸附性的特点。两固体不能借助于两表面的离子、原子或分子间的作用力而进行连接，但通过胶黏剂的作用则可使两固体表面牢固地结合在一起。因此弄清固体表面不能直接结合的原因，对了解粘接过程中胶黏剂的作用是很有帮助的。



(a) 固体表面间的点接触　(b) 涂胶粘剂后表面间的面接触

图 5.2-9　两固体表面接触状况

通常两固体表面接触只能是点接触，如图 5.2-9 所示。未接触部位的间距（即使是两镜面），也远远大于分子间作用力的有效距离 0.3～0.5 nm。其次是表面吸附周围气体分子而被隔离，两表面完全吻合是不可能的。这是固体表面不能直接结合的主要原因。

假若选用一种具有良好的润湿性、流动性和渗透性，并能解吸表面吸附气体的胶黏剂，就能克服削弱表面分子间作用力的缺点。两表面的点接触将被固体表面与胶黏剂的面接触所取代。这时胶黏剂不仅能排除孔隙的空气并渗透到表面微孔中，而且还能解吸表面吸附的气体，从而使胶黏剂与表面分子间产生较强的作用力。在以上过程完成后，胶黏剂能借助于物理或化学作用由液态转化成坚韧的固体产生粘接强度。

5.2　界面粘接作用力

粘接接头是由三个均匀相（胶黏剂黏料，两个被粘物基体）和两个界面区构成的一个多相体系（图 5.2-10 所示）。发生在界面区的粘接作用主要是胶黏剂与被粘物表面分子间的粘接力所致。粘接力与粘接强度是两个常易混淆的概念。前者系指发生在界面的胶黏剂与被粘物表面的离子、原子或分子间的作用力；后者除决定于粘接力外，还取决于接头形式、受力情况、表面制备和测试方法等多种因素的影响。现将界面可能产生粘接的各种作用力简述于下。

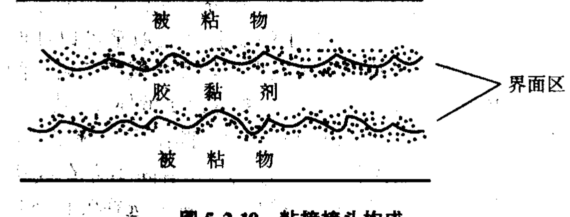


图 5.2-10　粘接接头构成

1）机械力（啮合力）　由于固体表面的不平整性，当胶粘剂充满粗糙表面并转化成固体后，在界面区必然会产生胶粘剂与被粘物表面峰谷的相互啮合力。实验证明，这种机械力并非是粘接的主要作用力。

2）主价力（化学力）　主价力又称主价键或化学键，化学键可分为共价键和离子键两类。

共价键的作用范围很小，约为 0.1～0.2 nm 左右，并具有很强的方向性，通常只限于两个或少数几个原子间的相互作用。共价键的键能较高，但随距离的增大而迅速下降至零，这种化学键在界面粘接中并不普遍存在。



离子键存在于离子型化合物中。在离子型晶体中，静电力（离子键）的大小和方向与晶体结构有关。这种静电力也有可能发生在胶黏剂极性分子与离子型固体的表面之间，或者在粘接界面形成的双电层。

3）次价力（物理力）　次价力包括范德华力和氢键。范德华力是色散力、诱导力和偶极取向力的统称。其中色散力与分子量成正比，与分子电离势成反比，次价键（力）的能量虽比共价键小，但随分子间距离的增加而减小的速度却比共价键慢得多。次价力最强的距离为 0.3～0.5 nm。次价力与距离的这种关系对粘接具有重要的意义。

氢键比范德华力强，分子间作用距离比范德华力大，随距离增加下降也慢。虽然氢键的产生并不普遍存在于粘接界面。但若粘接界面有氢键生成可大大提高界面粘接强度。各种键能的比较见表 5.2-10。

综上所叙，在粘接界面区因化学力和物理力都能导致粘接作用的发生。但在粘接连接中引起吸附作用的次价力，特别是色散力是产生粘接的主要作用力，具有普遍的意义。由于化学键和氢键的吸附势能远大于范德华力次价键，因此促使在粘接界面产生化学键和氢键，对提高界面粘接力，特别是抗环境浸蚀和耐老化性能都是有利的。

表 5.2-10　各种键能的比较

键类	键名	键能 $/kJ\cdot mol^{-1}$	键类	键名	键能 $/kJ\cdot mol^{-1}$
化学键	离子键	600～110	次价键	氢键	<50
	共价键	60～700		色散力	<40
	其中 C—C 键 C═C 键	330～550		偶极力	<20
	金属键	110～350		诱导偶极力	<2

5.3　界面粘接的最佳原则

影响界面粘接的因素和条件很多，有物理因素也有化学因素。但在这些条件中必有一些基本原则，满足这些原则就可得到最佳粘接状态和最大粘接强度。

5.3.1　黏合功最大原则

液体完全润湿固体表面，才可能得到最好的铺展和最多的接触，从点接触直到面接触，这是良好粘接的必要条件，也就是 $\gamma_L < \gamma_C$。但这并不是完全充分条件。按照粘接是分子间作用力相互作用的理论推论，最大黏合功 W_A（最大粘接强度）只有当固体表面的 r_C 与胶黏剂的 γ_C（胶黏剂固化成固体后也有自己的 γ_C）相等，其分子间作用力的作用机理相同时才能获得。图 5.2-11 的实验结果似乎可以证明这一点。Zisman 测定了许多液体在聚乙烯和含氟聚乙烯上的黏合功与液体临界表面张力 γ_C（一般低分子液体 γ_C 就是 γ_L）的关系。结果表明（图 5.2-11），在所有情况下，随着 γ_C 值增大，ω_A 有一个最大值，即 ω_A 与 γ_C 值间不存在线型关系。这就说明浸润好不一定粘接最好。因此选择胶黏剂时必须引起注意。

另外还可得到下列一些经验，对于高能表面（较大 γ_C）一定可以在较宽范围内找到与之对应的具有较大 γ_C 的胶黏剂相匹配，使粘接件具有最大粘接功。反之对于低能表面（较小的 γ_C），只能以较小的 γ_C 胶黏剂进行粘接。在这种情况下尽管粘接功达到最大，但较高能表面仍然要低。

5.3.2　界面张力最小原则

根据式（5.2-20）可知，液体和固体的界面张力 γ_{SL} 愈小，相应的界面黏合功 W_A 愈大，故粘接强度越高。由 Sell-Neuman方程

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_L})^2}{1 - 0.015\sqrt{\gamma_S \gamma_L}} \tag{5.2-37}$$

图 5.2-11　聚烯烃的黏合功 W_A 与临界表面 γ_C 的关系

可以看出，当 $\gamma_S = \gamma_L$ 时，则 $\gamma_{SL} = 0$，即体系界面张力达极小值，因此有最大粘接强度。故以界面张力最小作为最佳粘接原则之一。图 5.2-12 为胶黏剂-聚合物粘接界面张力与粘接强度的关系。结果表明，粘接界面张力愈小，粘接强度愈大。

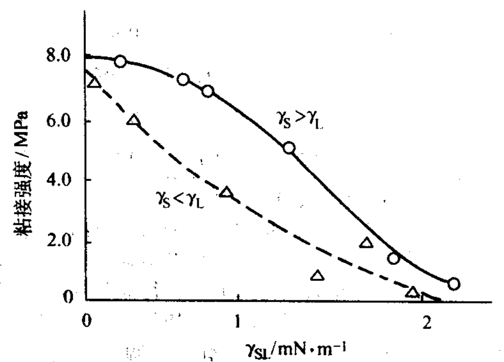


图 5.2-12　不同漆的粘接强度与漆-高聚物粘接体界面张力的关系
○—PVC-PVA；△—醇酸树脂

5.3.3　溶解度参数相近原则

溶解度参数（δ 或 SP）的定义为内聚能密度（CED）的平方根，也等于单位体积高分子内聚能（E_{coh}）或蒸发能（E_{vap}）的平方根，即

$$\delta = (E_{CED})^{1/2} = (E_{coh}/V)^{1/2} = (E_{vap}/V)^{1/2} \tag{5.2-38}$$

考虑从溶解度参数来探讨粘接现象，也说明分子间作用力与粘接有密切的关系。在热力学上来看，混合的两种物质互溶，则混合自由能 ΔF 为负值，ΔF 方程表示为

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \tag{5.2-39}$$

式中，ΔH 为混合热；ΔS 为混合熵；T 为绝对温度。因为互溶时分子排列的有序性减少，无序性增大，故 ΔS 为正值。所以，当 ΔH 为低于一定的正值时，ΔF 可为负值，两相物质即可能发生溶解。

如果混合时无体积变化，可用 Hildebrand 公式计算混合热 ΔH。

$$\Delta H = V_m(\delta_1 - \delta_2) V_1 V_2 \tag{5.2-40}$$

式中，V_m 为总体积；V_1 和 V_2 分别为两种聚合物在混合体中的体积分数；δ_1 和 δ_2 为两种聚合物的溶解度参数。

从式（5.2-39）和式（5.2-40）可知，要使 $\Delta F < 0$，ΔH

必须要小，即 δ_1 必须和 δ_2 相近或相等。这也表示两种聚合物内部分子相互作用力的水平是近似或相同。从界面张力来看表示两相界面张力最小或等于零。

应当指出，判断两种物质是否相容或是否能够共混，溶解度参数相等或相近只是一个条件，而不是充分条件。因为还要考虑聚合物作用方式是否相同；聚合物的聚集态（晶态、玻璃态、高弹态或黏流态），混合物的密度和黏度是否相等。

Lyengar 和 Erickson 研究了具有不同溶解参数值的胶黏剂，粘接聚对苯二甲酸乙二醇酯（δ 值为 21.06 $(J/mol)^{1/2}$）的剥离强度（图 5.2-13 所示）。结果表明，在这些胶黏剂中，1~7 号胶黏剂虽可浸润聚酯，但互溶性不好，而影响粘接强度。8~10 号胶黏剂不仅溶解度参数和聚酯相近，而且结构也近似，所以界面浸润和渗透性都好，具有较高的剥离强度。甚至发生聚酯的内聚破坏。一些溶剂和聚合物的溶解度参数值列于表 5.2-11 和表 5.2-12 中。

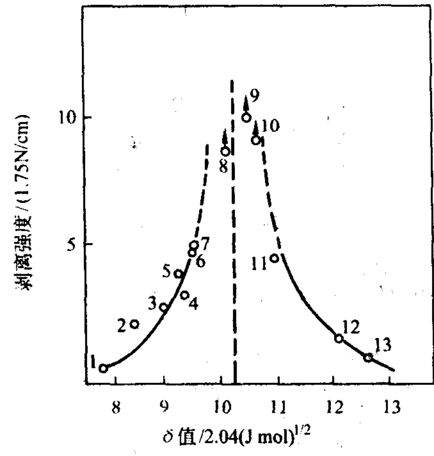


图 5.2-13 胶黏剂的不同 δ 值与聚酯剥离强度的关系

胶黏剂种类：1—聚乙烯；2—丁苯橡胶；3—氯丁橡胶；4—共聚丙烯酸酯；5—乙烯-醋酸乙烯共聚物；6—聚氯乙烯；7—丁腈橡胶；8—聚四甲撑氧醚聚氨酯；9—醋酸乙烯—马来酸二丁酯共聚物；10—酚基异氰酸酯—环氧树脂；11—聚醋酸乙烯；12—偏二氯乙烯—丙烯腈共聚物；13—羟甲基尼龙

表 5.2-11 常用溶剂的溶解度参数 δ 值 $(J\cdot cm^{-3})^{1/2}$

溶剂	δ 实验值	溶剂	δ 实验值
己烷	14.8~14.9	环己酮	19.0~20.2
环己烷	16.7	乙醛	20.1
苯	18.5~18.8	甲醇	29.2~29.7
甲苯	18.2~18.3	乙醇	26.0~26.5
对二甲苯	17.9~18.0	1-丙醇	24.4~24.5
苯乙烯	18.0~19.0	1-丁醇	23.1~23.3
1，2，3，4-四氢化萘	19.5	苯酚	25.6
十氢化萘	18.0	丁二醇	29.0
二氯甲烷	19.9	丙三醇	33.8~43.2
三氯甲烷	18.9~19.0	2-甲氧基乙醇	24.7
1，2-二氯乙烷	20.0~20.1	甲酸	24.9

续表 5.2-11

溶剂	δ 实验值	溶剂	δ 实验值
1，1，1-三氯乙烷	17.5	乙酸	18.8
氯苯	19.5~19.6	乙酸酐	21.3
乙醚	15.2~15.6	苯胺	22.6
丁醚	14.5~15.9	硝基苯	20.5~21.9
四氢呋喃	19.5	二甲基甲酰胺	24.9
1-氯-2，3-环氧丙烷	21.9	二甲基乙酰胺	22.1~22.8
乙酸乙酯	18.6	吡啶	21.7~21.9
乙酸丁酯	17.3~17.4	*N*-甲基-2-吡咯烷酮	22.9
乙酸 2-乙氧基乙酯	19.7	二甲基亚砜	26.5~26.7
丙酮	20.0~20.5	二硫化碳	20.4~20.5
2-丁酮	19.0	磷酸三乙酯	22.3

表 5.2-12 部分聚合物的溶解度参数 δ 值 $(J\cdot cm^{-3})^{1/2}$

聚合物	δ 实验室值	δ 计算值	聚合物	δ 实验值	δ 计算值
聚乙烯	15.8~17.1	16.0	聚甲基丙烯酸异丁酯	16.8~21.5	18.3
聚丙烯	16.8~18.8	17.0	聚丙烯腈	25.6~31.5	25.7
聚异丁烯	16.0~16.6	16.4	聚丁二烯	16.6~17.6	17.5
聚苯乙烯	17.4~19.0	19.1	聚异戊烯	16.2~20.5	17.4
聚氯乙烯	19.2~22.1	19.7	聚甲醛	16.8~18.9	19.2
聚四氟乙烯	12.7	11.7	聚甲醛	20.9~22.5	20.5
聚三氟氯乙烯	14.7~16.2	15.7	聚对苯二甲酸乙二酯	19.9~21.9	20.5
聚乙烯醇	25.8~29.1		尼龙-66	27.8	
聚醋酸乙烯酯	19.1~22.6	19.6	天然橡胶	16.2	
聚丙烯酸甲酯	19.9~21.3	19.9	丁二烯-苯烯腈（75/25）共聚物	19.4	
聚丙烯酸乙酯	18.8~19.2	19.2	丁二烯-苯乙烯（75/25）共聚物	17.6	
聚丙烯酸丁酯	18.0~18.6	18.3	苯乙烯-丙烯腈（75/25）共聚物	19.6	
聚丙烯酸异丁酯	17.8~22.5	18.7	聚碳酸酯（双酚 A 型）	20.1	
聚甲基丙烯酸甲酯	18.6~26.2	19.0	聚砜（双酚 A 型）	22.1	
聚甲基丙烯酸乙酯	18.2~18.7	18.6	醋酸纤维素	22.3	
聚甲基丙烯酸丁酯	17.8~18.4	17.9			

编写：朱如瑾（四川大学）

第3章 粘接接头设计

1 粘接接头所受应力

1.1 应力类型

一个粘接接头受外力作用时，根据外力作用方向和力在接头中分布情况可分为五种基本类型，即压缩力、拉伸力、剪切力、剥离力和劈裂力，如图5.3-1所示。但是粘接接头在实际应用时其受力情况却相当复杂，它可能不仅仅是受到上述单一力的作用，而是综合力的作用。

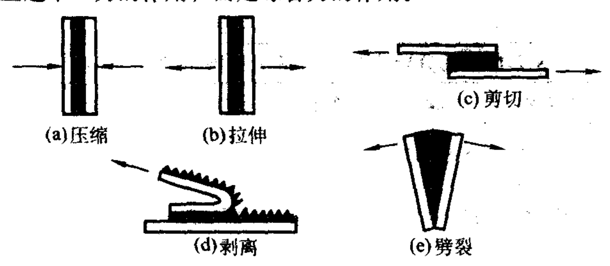


图5.3-1 粘接接头受应力的类型

(1) 压缩

接头受到压缩时，外力与粘接面垂直，应力能均匀分布在整个粘接面上，它比任何其他接头形式所承受的破坏力都要大，但是在粘接接头中很少遇，到见图5.3-1 (a)。

(2) 拉伸

接头受到拉伸时，其外力作用方向与压缩情况刚好相反，同样外力与粘接面垂直，应力能均匀分布在整个粘接面上，具有较高的承受载荷能力。但若所施的力产生偏移则应力不会均匀分布，影响接头强度，见图5.3-1 (b)。拉伸力也称张力，均匀扯离力。

(3) 剪切

接头受到剪切时，作用力方向相反的为拉伸剪切、作用力方向相同为压缩剪切。但外力作用的方向都与粘接面平行，应力均匀分布在粘接面上，有较高的承受载荷能力。接头受剪切力时往往也伴随有弯曲力存在，见图5.3-1 (c)。

(4) 剥离

接头受到剥离时，力的作用方向与粘接面成一定的夹角，通常有T型、90°和180°剥离。由于作用力集中分布在粘接面的一条线上，容易产生应力集中，承受载荷能力较小，见图5.3-1 (d)。

(5) 劈裂

接头受到劈裂时，力的作用方向与粘接界面呈一定的夹角，它可以看成是一种非均匀扯离力。当作用力发生在一个端面边界时看起来类似于剥离力。这种作用力是非均匀分布在整个粘接面上，而是集中在接头一端，承受载荷能力较小，见图5.3-1 (e)。

1.2 应力分布

在进行接头设计时必须考虑接头因其他原因引起的应力分布不均而产生的应力集中现象。应力集中区往往是强度薄弱点而使粘接强度降低的原因之一。

1.2.1 负荷应力

在负荷下，出现的应力分布不均而产生应力集中现象主要由下列原因引起的：胶黏剂和被粘物对应力敏感性差异；不同被粘材料的应力－应变特性不同；接头形状及接头负荷中心偏移。下面介绍常用的三种粘接接头在负荷下的应力分布情况。

1) 对接拉伸试验应力分布如图5.3-2所示。在理想情况下，粘接接头受拉伸应力时，与拉伸方向成90°的胶黏剂层产生横向收缩应力，因此接头边缘端产生应力集中见图5.3-2 (a)，不过当胶黏剂膜厚较小，受剪切应力小时，应力集中也较小。

如果接头所受的负荷产生偏移，则应力均匀分布可能性消失，导致接头破坏，见图5.3-2 (b)。

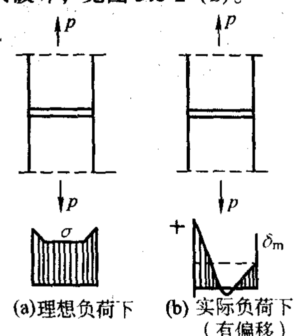


图5.3-2 对接拉伸试验应力分布

2) T型剥离试验应力分布如图5.3-3所示。在图中阴影面积表示受力的变形区，处于最大的受应力区和最大的应变状态。由于施加的力是在一直线上无法分布到其他地方。因此此区域的应力集中将达到最高。实验表明：若采用高柔韧性胶黏剂，因其具有较大的黏弹松弛性，可以消除部分应力集中现象，提高剥离强度。

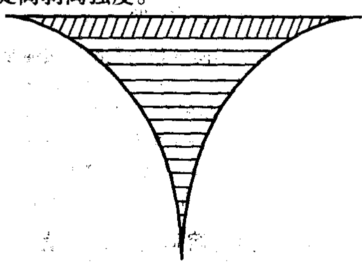


图5.3-3 T型剥离试验应力分布

3) 单搭接剪切试片应力分布如图5.3-4所示。从图5.3-4 (f) 可以看出，接头受力不在一直线上，接头搭接中心部位负荷较低的应力，而大部分应力集中在搭接两端的边缘上。为了提高接头的负荷能力、应增加接头的搭接宽度。增加搭接宽度比增加搭接长度更为有效，见图5.3-5所示。

1.2.2 热和润湿膨胀应力

在接头中的被粘物与胶黏剂因热膨胀系数不同，当在使用温度变化时引起膨胀或收缩而产生热应力。另外，由于吸收水分的差异，也使接头变形。这些都使接头中应力分布不均，影响粘接强度。部分被粘物和胶黏剂热膨胀系数列于表5.3-1中。

不同膨胀系数的被粘物接头应力见图5.3-6。

1.3 应力集中系数

粘接接头的应力计算对于指导接头设计有一定的帮助，但影响接头性能的因素很多，因此并非是确定设计参数的唯一可靠方法。

Volkersen假定接头中使用刚性胶黏剂，并且不承受弯曲负荷条件下，提出了单搭接接头胶层内的应力分布模型，发

现无因次应力集中系数（最大剪切应力和平均剪切应力的比）依赖于接头的几何尺寸和物理参数。当在使用适当尺寸和相同被粘物条件下，对搭接接头胶层内应力分布，推导出下列关系式

$$\Delta=\frac{GL^2}{Etd} \qquad (5.3\text{-}1)$$

式中，Δ 为无因次应力集中系数；G 为胶黏剂剪切模量；L 为接头搭接长度；E 为被粘物弹性模量；t 为被粘物厚度；d 为胶黏剂厚度。

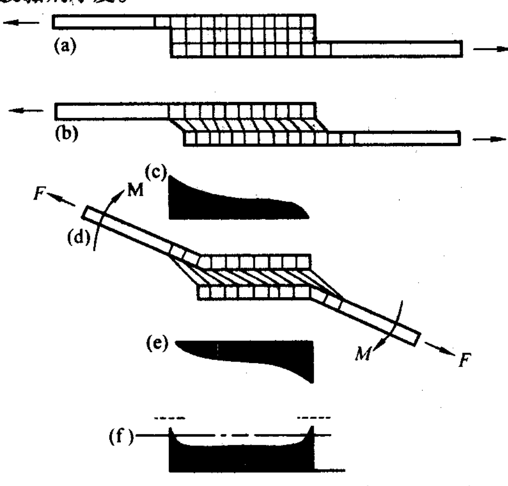


图 5.3-4 单搭接剪切试片应力分布

(a) 未加负荷时的搭接试片；(b) 胶层受力开始变形；(c) 变形时，上试片的应力分布；(d) 黏合接头试片及胶层进一步变形；(e) 变形时，下试片的应力分布；(f) 变形时，胶层中的应力分布

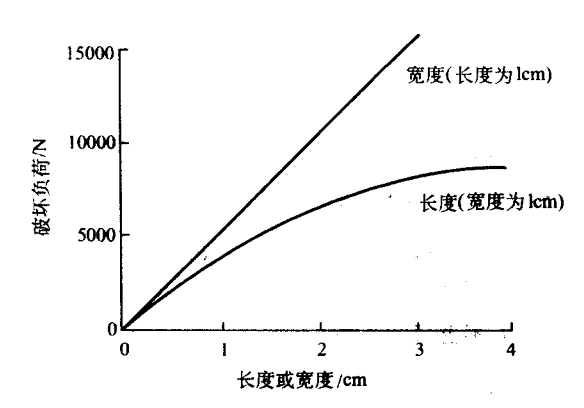


图 5.3-5 搭接长度和宽度对接头强度的影响

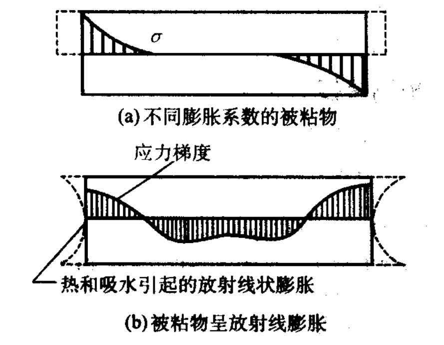


图 5.3-6 不同膨胀系数的被粘物接头应力

从式（5.3-1）可以看出，减少搭接长度，增加胶黏剂的韧性和胶层厚度，增加被粘物的刚性和厚度都能减少接头胶层中的应力集中系数，有利于提高粘接接头的承载负荷能力。

表 5.3-1 部分被粘物和胶黏剂的线胀系数

被粘物	线胀系数 $/10^{-5}K^{-1}$	被粘物	线胀系数 $/10^{-5}K^{-1}$
钢	1.2	环氧树脂（无填料）	5~6
不锈钢	1.7	环氧树脂（有填料）	2.5~4
铜	1.7	酚醛树脂	2~4
黄铜	1.9	聚氨酯	10~20
铝	2.5	厌氧胶	12~14
玻璃	1.2	α-氰基丙烯酸	7~8
聚苯乙烯	6~8	快固丙烯酸酯	13
ABC	5~10	硅橡胶	20~25
有机玻璃	5~9	聚氯乙烯	5~20
尼龙	8~9	聚乙烯	10~25

但在实际情况下应当注意，柔性太大的胶黏剂其内聚强度相应较低，在一定负荷下易产生蠕变行为。假若胶黏剂层非常厚，那么剪切强度随厚度增加而降低。因此在解决接头应力集中时必须全面考虑各种因素对粘接接头强度的影响。

1.4 接头因子

DeBruyne 假定式（5.3-1）中其他各项参数不变，就可作出$\sqrt{t}/L$与剪切强度的关系曲线，如图 5.3-7 所示。$\sqrt{t}/L$（或$\frac{\sqrt{t}}{L}$）叫接头因子，设计者可利用上图计算最佳搭接剪切强度所需条件。

在图 5.3-7 中，实线部分表示胶黏剂的剪切强度，点线部分表示被粘物自身的拉伸强度，A 点是胶黏剂剪切强度和被粘物的拉伸强度的平衡相交点。假若设计在点线 A 点附近接头破坏，通常被粘物屈服，应该可以得到较理想的粘接性能。根据图中曲线，若相应给出 t 和 L 就很容易求出搭接剪切强度，同理给出搭接剪切强度也可求出 t 和 L 的关系。

接头因子与剪切强度的关系也依赖于温度、胶黏剂种类和被粘物材质的不同而变化，设计者应该加以考虑。

图 5.3-8 为温度与接头因子的关系。可以看出温度升高对接头粘接强度不利。

图 5.3-9 为胶黏剂种类与接头因子的关系。可以看出，不同胶黏剂的性能对接头黏接强度有影响。

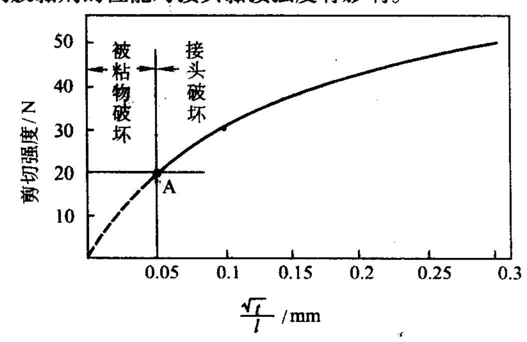


图 5.3-7 接头因子与剪切强度的关系

图 5.3-10 和图 5.3-11 分别为金属材料粘接接头和聚合物层压板粘接接头的接头因子曲线。可以看出不同被粘材质对粘接强度的影响。

1.5 安全系数

在实际设计过程中，常常遇到加载到粘接接头上的负荷种类、大小和方向等和预先估计的情况有不同，以及操作方法带来的粘接强度的分散性，因此，设计时应考虑必要的安

全系数。

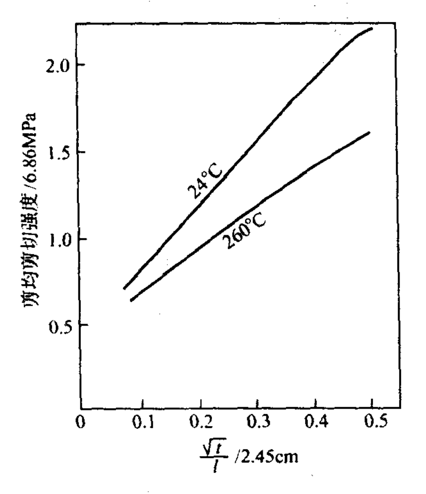


图 5.3-8　温度与接头因子关系

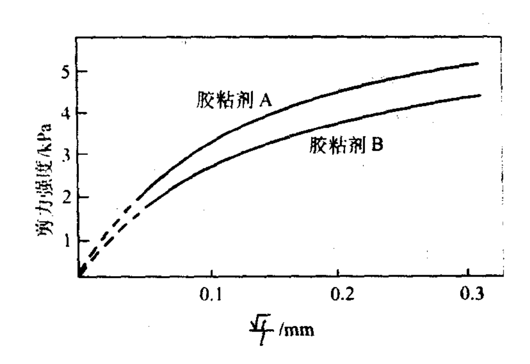


图 5.3-9　胶黏剂种类与接头因子关系

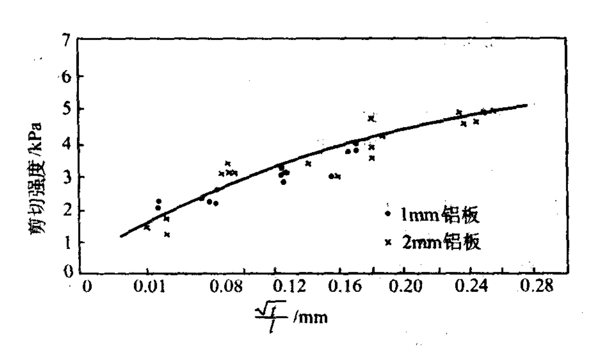


图 5.3-10　金属接头的接头因子曲线

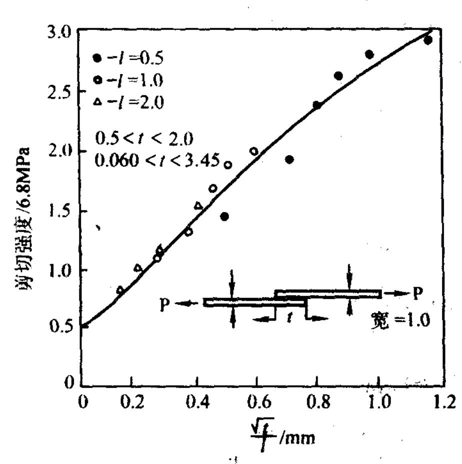


图 5.3-11　酚醛树脂层压板搭接接头因子曲线（环氧树脂胶黏剂）

1）当加载到粘接接头上的负荷大小不十分明确时，安全系数取 1.5，负荷大小完全不明确时则应取 2～3。

2）对粘接强度的分散性，安全系数取 2，但如果对粘接操作进行了有效管理，强度分散性很小，也可以相应地降低安全系数。

3）当必须考虑接头的耐久性和疲劳性时，则安全系数应取 4～5。

4）将以上各项全部相加则总安全系数为 10，对大多数情况已足够了。若对操作方法很好管理，能明确了解加载负荷，也可取 8 作为安全系数，如果不必考虑耐久性和疲劳性，安全系数取 3～4 已足够。

安全系数的用法：首先要确定所受外力，决定被粘材料的材质和板厚，此时安全系数取 1.5～2。然后应用 1）和 2）的静态安全系数，根据接头因子由图 5.3-7A 点点线旁边决定搭接长度 L。然后考虑耐久性和疲劳性增加 L。但当静态安全系数取 4 以上时，因为总安全系数为 10，故 L 取为 2.5 倍左右，大体上已足够。

下面介绍用安全系数进行设计的一个具体例子。

设铝合金的抗张强度为 400 MPa，屈服强度为 320 MPa，试片宽度为 50 mm，在其单搭接接头上施加的剪切负荷为 10 000 N。设按图 5.3-7 所示的试验得到了剪切强度和接头因子的关系。对所施外力安全系数取 2。考虑反复负荷，取总安全系数为 10，则可按下述方法求出长度 L。

1）决定板厚：$t=\dfrac{10\ 000\ \text{N}}{320\ \text{MPa}\times 50\ \text{mm}}\times 1.5=1\ \text{mm}$

2）接头的设计负荷：$P=10\ 000\ \text{N}\times 1.5\times 2=30\ 000\ \text{N}$

3）用图 5.3-7 由接头强度推定出 L：

$$L=\frac{30\ 000\ \text{N}}{20\ \text{MPa}\times 50\ \text{mm}}=30\ \text{mm}$$

4）计算接头因子：

$$\frac{\sqrt{t}}{L}=\frac{\sqrt{1}}{30}=0.033$$

图 5.3-7A 点的 $\dfrac{\sqrt{t}}{L}$ 为 0.05，因此 0.033 已足够。

5）设施加 10 000 N 的反复负荷时则

$$\frac{\text{总安全系数}}{\text{静态安全系数}}=\frac{10}{2\times 1.5}=3.3$$

因此必须搭接的长度为 $L=30\times 3.3=100$ mm。

2　接头类型及评价

在设计过程中选择接头类型必须考虑被粘材料的性质，几何形状，受应力类型、方向和负荷大小，胶黏剂特点，接头中的残余应力，使用环境等因素的影响。

接头设计的目的，就是在规定的粘接面积内使应力集中最小，得到最大粘接强度。

2.1　平板粘接接头类型

平板粘接接头的各种类型如图 5.3-12 所示，它包括了对接、斜接、搭接、嵌接等形式。

2.1.1　对接

1）平对接　平对接是将两个被粘物端面涂胶后平对接在一起所形成的接头，见图 5.3-12（a）。由于平对接接头承受负荷时，受力方向易发生偏移，产生弯曲力和应力集中现象，在这种力的作用下胶粘剂易受到劈裂应力。另外粘接面积小，负荷能力较小，应尽量避免设计这种接头形式。

2）斜对接　斜对接是将两被粘物端面加工制成一定角度的斜面，涂胶后再对接，见图 5.3-12（d）。一般斜接角度不大于 45°，斜接长度不小于被粘物厚度的 4～5 倍较好。斜对接的负荷轴心在一直线上，应力分布均匀，粘接面积较平



对接大，负荷能力提高，但接头斜面加工较困难。

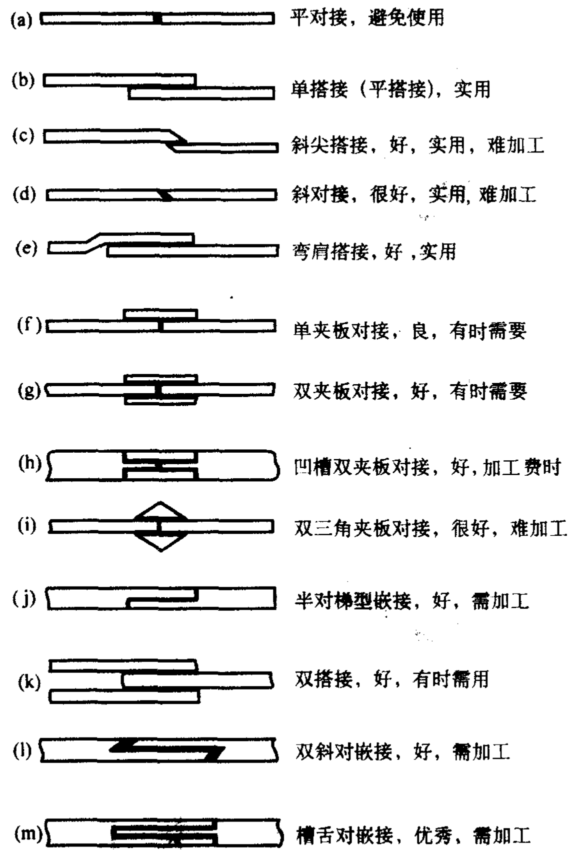


图 5.3-12　平板粘接接头的类型

2.1.2　搭接

1）单搭接（平搭接）　单搭接是被粘物表面涂胶后搭接在另一被粘物表面上形成的接头，见图 5.3-12（b）。它是一种简单和常用的接头形式。由于搭接接头承受的主要是剪切力，应力分布较均匀。但是单搭接的缺点是接头受剪切力也会产生弯曲力，接头发生偏移，而易产生应力集中现象。应力主要集中在搭接的边缘，而搭接中的大部分承载相当低的应力。提高搭接粘接强度的方法，在设计时主要增加搭接宽度，因为增加搭接宽度比增加搭接长度更为有效。

2）斜尖搭接　把每个被粘物端面斜切加工后，用斜切后的尖端平面进行搭接，见图 5.3-12（c）。这种接头具有良好的应力分布，降低了接头边缘的劈裂应力。它比单搭接有更高的承载负荷能力，见图 5.3-13。但接头加工和粘接固化加压困难。

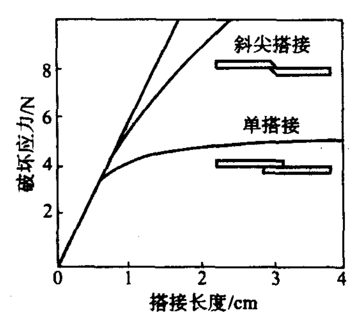


图 5.3-13　单搭接和斜尖搭接破坏应力的差异

3）弯肩搭接　弯肩搭接可通过把一被粘物弯曲而制得，见图 5.3-12（e）。设计的接头是直线负荷，而且被粘物提供了承受压力的表面有利于粘接固化加压、操作。其接头形式好和实用。

4）双搭接　系指一个被粘物的双面和两个被粘物的单面用胶黏剂连接在一起形成的接头，见图 5.3-12（k）。接头具有平衡的结构，弯曲应力影响较小。只有当两边受力不平衡时才产生弯曲应力，影响接头强度。接头形式好，但接头美观性不大好。

2.1.3　夹板对接

夹板对接系指在平板对接的基础上，在平板对接接头的一边再粘接一夹板，叫单夹板对接，见图 5.3-12（f）。若在平板对接接头的两边都粘接夹板则称双夹板对接，见图 5.3-12（g）。单夹板对接在弯曲应力下也易产生劈裂应力，但比平对接形式好。双夹板对接其抵抗弯曲应力更好，承受负荷能力更高。夹板对接其缺点是使被粘物变厚。

将被粘物表面加工成凹槽后，再放上夹板进行粘接，称为凹槽双夹板对接，见图 5.3-12（h）。若将平板夹板改为三角形夹板，则称为双三角形夹板对接，见图 5.3-12（i）。这两种夹板接头形式是最好的接头设计。它们具有应力分布均匀和很好的抗弯曲应力，但是两者加工费用较高。

2.1.4　嵌接

嵌接是指先将被粘物加工成各种所需形状，然后将一被粘物嵌入另一被粘物中。通常加工时都要对被粘物开槽，所以也称槽接或镶接，如图 5.3-12（j），5.3-12（l），5.3-12（m）所示。这种类型接头受负荷能力高，沟槽内能存贮较多胶黏剂，粘接面积大，接头粘接强度高及外观美，是理想的接头形式。但加工难度大，费用高。

2.2　防剥离接头类型

当薄片材料粘接在厚板材上时，通常操作负荷倾向于从厚板基材上剥离薄片，从而产生剥离力。防剥离的几种接头设计类型如图 5.3-14 所示。在粘接接头一端进行铆钉接（见图 5.3-14b）可以提供附加额外强度，但铆接可导致应力集中。被粘物薄片末端卷边（见图 5.3-14c）对提高剥离强度是有益的，但并不是经常可行的方法。增加薄片末端的宽度（见图 5.3-14d）是提高剥离强度的有效方法。加固薄片被粘物以增加其刚性（见图 5.3-14e）对防止剥离十分有利，因刚性被粘物在外力作用下，具有较小的弯曲力，剥离应力也较小。

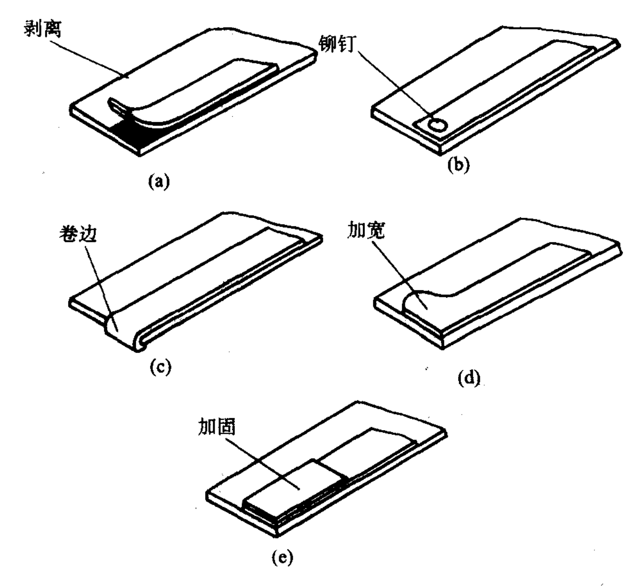
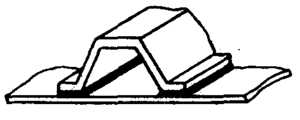


图 5.3-14　防剥离的几种接头类型

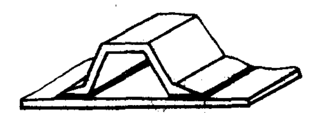
2.3 片材辅强接头类型

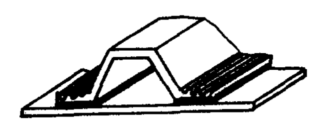
在许多情况下，薄片被粘物可通过粘接辅强材料到薄片上而增加薄板材的刚性。因为未经辅强的薄板被粘物在弯曲时要受到劈裂应力。图 5.3-15 是 U 形槽板辅强片材的接头类型。可以通过增加粘接面积（见图 5.3-15b）增加粘接边缘韧性（见图 5.3-15c）和增加片材刚性（见图 5.3-15d）来降低接头所受的剥离或劈裂应力。这些方法可用于飞机、汽车、火车等需要对金属薄板进行辅强的地方。



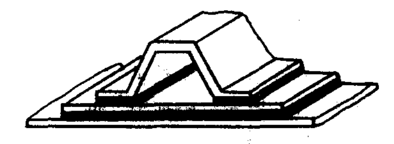
(a) 原设计

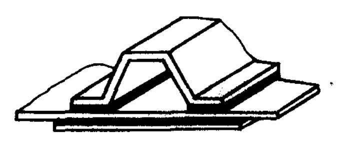
(b) 增加粘接面积





(c) 增加粘接边缘韧性





(d) 增加片材刚性

图 5.3-15 U 形槽板辅强片材的接头类型

2.4 棒材与管材粘接接头

图 5.3-16 介绍了棒材粘接接头类型。其中有对接、插套接、梯形套接和锥形套接。在受力不大时可选用加工容易的对接见图 5.3-16（a)。受力较大，胶黏剂性脆时选用图 5.3-16（b）和图 5.3-16（c)。使用性脆又不耐弯曲的无机胶黏剂时选用见图 5.3-16（c）和图 5.3-16（d）更为适宜。

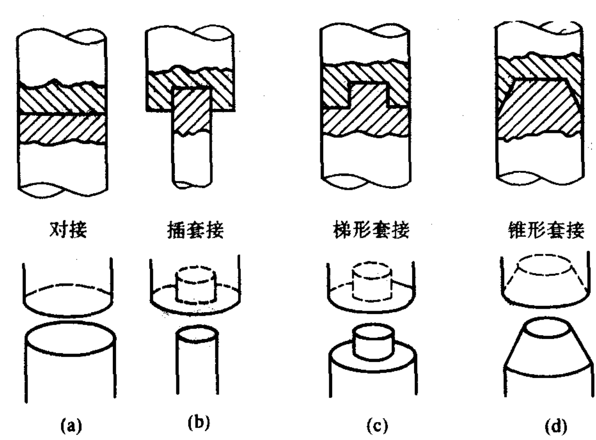


图 5.3-16 棒材粘接接头类型

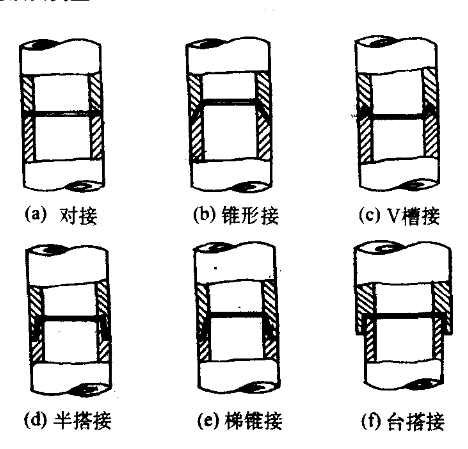


图 5.3-17 管材粘接接头类型

图 5.3-17 为管材粘接接头类型。除非管壁很厚，通常粘接面积都较少，因此设计时应尽可能增加接头的粘接面积。对接（见图 5.3-17a）粘接面积小，受力小，不宜采用。锥形接（见图 5.3-17b）和 V 槽接（见图 5.3-17c）接口平滑，有较大粘接面积，加工较易。半搭接（见图 5.3-17d）和梯锥接（见图 5.3-17e)。接口平滑有较好的强度，但管口加工较难。台搭接（见图 5.3-17f）有较好的粘接强度，但接口处有台阶，不平滑，不易加工。

2.5 直角和弯角粘接接头

两块板材的直角接与弯角接如图 5.3-18 和图 5.3-19 所示。

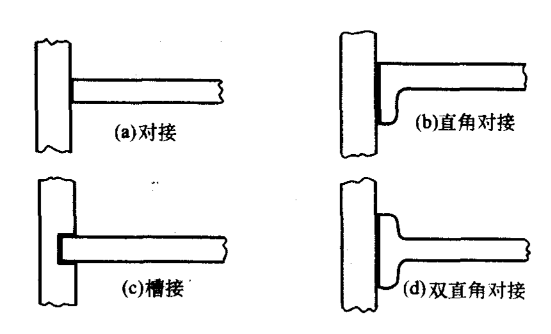


图 5.3-18 板材直角粘接接头类型

在图 5.3-18 中，对接（见图 5.3-18a）粘接面积小，受弯曲力时易发生劈裂应力、负荷能力小，设计时要尽量避免。槽接（见图 5.3-18c）是最好的接头形式能承受较大的应力，它比直角对接（见图 5.3-18b）也称 L 接受到较小的劈裂应力，而且易加工。双直角对接（见图 5.3-18d)，也称 T 接，有较大的粘接面积，其性能比图 5.3-18（b）要好。



在图 5.3-19 中，其中直角弯板接（见图 5.3-19c）和凹槽接（见图 5.3-19d）效果最好，粘接面积大，两个方向都可受力。在设计时都使用了定位构件，常用的构件有管材（见图 5.3-19c）和实心棒材（见图 5.3-19d）。

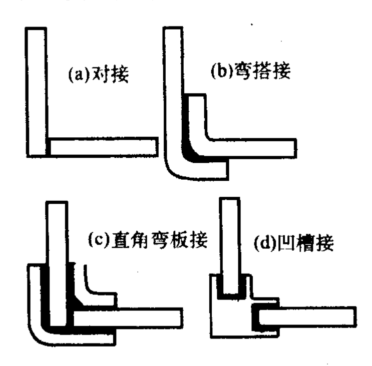


图 5.3-19 弯角粘接接头类型

2.6 塑料和弹性体粘接接头

1）柔性材料的粘接接头 粘接薄型或柔性聚合物基材时可以用图 5.3-12 介绍的单搭接或改进的搭接接头形式，其中双夹板对接形式最好，使用的夹板材料应该和被粘材料相同或有相近的强度、柔性和厚度，使用的胶黏剂也有和被粘物同样的柔性。如果被粘材料断面相当厚，则可使用斜对接，斜口长度至少为被粘材料厚度的 4～5 倍。

2）橡胶粘接接头 在拉力下橡胶的几种接头类型如图 5.3-20 所示。可以看出当接头没有受到拉力时横的白线是等距的。显然具有两种相同模量的被粘材料，斜尖双搭接（见图 5.3-20a）产生应力集中较小。对两种不同模量的被粘物，双斜尖嵌接（见图 5.3-20b）较好。这些接头设计都提供了良好的抗剥离力。

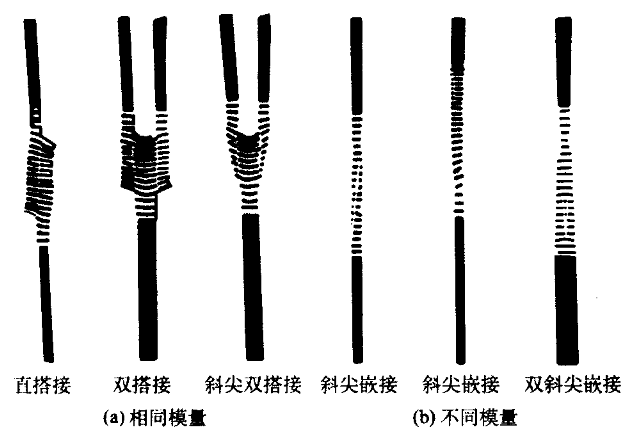


图 5.3-20 橡胶粘接接头类型

当粘接弹性材料进行固化时，应该很好控制作用在弹性体上的压力，太大的压力会使粘接界面产生残于应力。在橡胶-金属粘接接头中为了减少应力集中可以通过消除接头中的尖锐弯角，使用足够厚的金属材料以消除剥离应力。

3）硬塑料的粘接接头 在硬塑料情况下，应首先考虑材料的性能。对于增强塑料，因为它具有各向异性和定向强度，设计这种材料的粘接接头，应该要使胶黏剂和被粘物二者所受的应力都应在最大强度方向上。

在设计层压塑料粘接接头时，接头受到的应力应平衡于叠层结构以防止基材的脱层和剥离。单搭接和弯肩搭接比斜对接或双斜对嵌接更易造成层压材料的脱层。夹板对接则可用来承受弯曲负荷，见图 5.3-21。

2.7 木材粘接接头

木材是一种各向异性材料，根据木纹方向不同其强度也各异，除非按照木纹方向粘接，否则不可能得到很好的粘接性能，在设计木材粘接接头时还必须考虑木材种类和水分含量的不同而引起的接头收缩。

图 5.3-21 为木材加长的粘接接头类型。图 5.3-22 为木材加宽的粘接接头类型。图 5.3-23 为木材端面和板面的粘接接头类型。

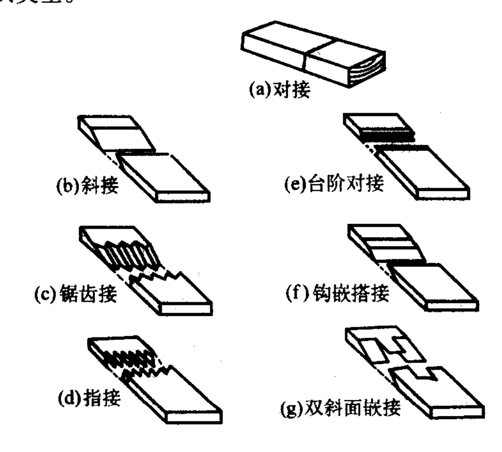


图 5.3-21 木材加长的粘接接头类型

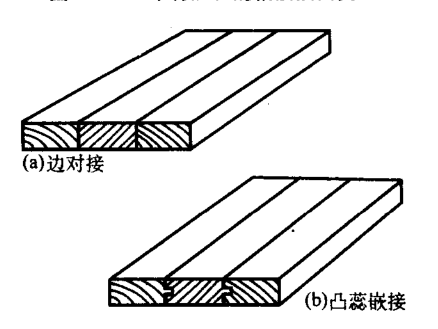


图 5.3-22 木材加宽的接头类型

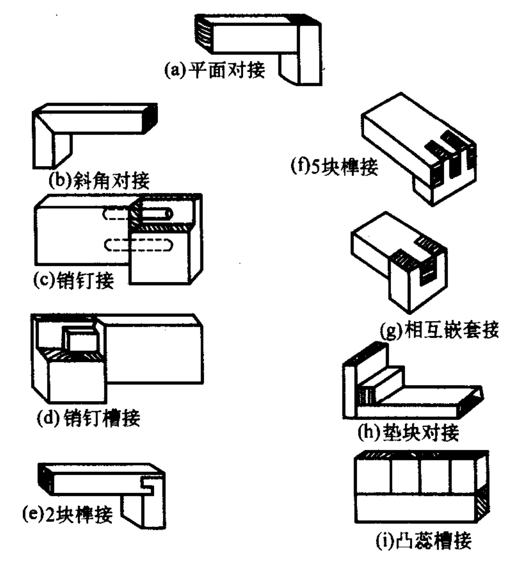


图 5.3-23 木材端面和板面粘接接头类型

3 接头设计基本原则

接头设计在提高粘接强度中具有十分重要作用，但又是

非常复杂的工作，对于大型粘接工程来说仅靠某些理论来指导设计还是不够的，还要做大量试验及测试工作。设计人员应该与粘接工艺人员相互配合才能获得满意的结果。现就有关接头设计的几个基本原则介绍如下。

1）考虑接头受力类型　在考虑粘接接头结构时，应该使接头主要承受剪切力，而且使作用力引导到接头承受力有利方向上，因为胶层承受剪切力较大。如果无法满足上述要求，则可尝试将大部分负荷安排为剪切力，而把其余应力安排为尽可能均匀分布于被粘物粘接面的拉伸力。

避免或减小接头中的剥离力或劈裂力，因为剥离力和劈裂力都为线受力，应力集中较严重。接头在剥离力或劈裂力作用下承载负荷较低。如果接头不得不承载剥离和劈裂力，则必须采取将接头端部削薄以控制破坏的开始点和增加接头的端部面积，增加粘接面积等措施。

2）考虑被粘材料类型　被粘材料类型众多，有刚性金属、非金属、塑料和木材等；有柔性塑料和弹性体等；还有不同形状和厚度。通常刚性或较厚的被粘材料多考虑承受剪切力和拉伸力。柔性或薄型材料则多承受剥离力和劈裂力。

对具有各向异性材料，如木材、增强塑料、层压材料和复合膜材则应特别注意保证所施负荷，不会使层间出现拉开脱层。最好使负荷能传递到材料的每一层，避免在材料表面层的有限面积里发生拉力负荷。例如木材可用铆钉或传统的嵌接。柔曲性层压材料可分层切割并剥到每层基材呈阶梯状进行粘接。对硬性材料可采用斜接和嵌接等接头形式。

3）考虑胶黏剂特点　热固性胶黏剂性能刚硬（为环氧树脂、酚醛树脂等），无论在静态或动态荷载下都有高的拉伸和剪切强度，有好的耐疲劳和耐温性能，但这种胶黏剂大多显脆性，不适宜于粘接承受剥离力和劈裂力为主的接头。

弹性体类胶黏剂的剪切和拉伸强度不高，但具有好的承受剥离力和劈裂力的性能。

在短时间静态受力下具有高拉伸和剪切强度的胶黏剂，在长期静态下受力或振动受力时，多数效果不一定好，应慎重选用。

遇到需要设计突然受力接头（如冲击力）时，一般脆硬性胶黏剂很易产生断裂破坏，因此就应当使用具有较高韧性和弹性胶黏剂，因为这件胶黏剂能吸收冲击振动能量。

4）考虑接头中应力集中　应力集中是接头破坏的主要原因之一，通常产生应力集中主要有两个方面引起的。①外应力：接头所承受的不同外力类型及施加力的方向不同而产生，如剪切力、剥离力、拉伸力等。②内应力：胶黏剂与被粘物热膨胀系数差异；粘接材料本身带有裂缝或裂纹；粘接界面存在有气泡，空隙或固化时未排出的低分子物；胶黏剂对被粘物润湿不良等。

5）考虑接头粘接工艺　在设计粘接接头的结构时，应为粘接工艺的实施提供方便，以保证能均匀连续涂胶、叠合、加压、固化和检验等操作都能顺利进行，确保接头的粘接质量。

6）考虑接头加工与美观性　设计的接头结构主要是满足接头的强度和其他规定的性能要求。同时也要考虑接头的加工制造是否容易，如果设计的接头形式虽然很好，但制造困难，费用太高，也不易被接收。另外也要考虑接头的美观性，以及接头是否容易与其他零部件进行组装和维修等。

编写：朱如瑾（四川大学）



第4章 胶黏剂的选择

1 胶黏剂性能

1.1 分子量及其分布

聚合物的分子量是决定聚合物分子间的作用力大小和内聚能密度的高低。因此聚合物用作胶黏剂时，其分子量大小对粘接强度都有影响。

通常讨论分子量与粘接强度的关系仅限于线型聚合物。对于线型聚合物胶黏剂则分为两种类型：其一，胶黏剂分子量较小，对被粘物虽表面润湿，铺展性能较好，但粘接时发生胶黏剂内聚破坏，这时粘接强度将随分子量增加而增大。但当分子量达到某一数值后则粘接强度保持不变。其二，胶黏剂在小分子量范围内发生内聚破坏随分子量增加粘接强度增大，当分子量达到某一数值后胶黏剂内聚力同粘接力相等，发生混合破坏。当分子量进一步增大时，胶黏剂内聚力超过粘接力，润湿与扩散铺展性能不好，则发生界面破坏，结果使胶黏剂为某一分子量时出现粘接强度最大值。

表5.4-1为不同分子量的聚异丁烯对赛璐玢的粘接强度影响。结果表明，分子量增加，内聚力增大。当聚异丁烯其分子量的内聚力和粘接力大致相等情况下，粘接最大破坏状态从内聚破坏变为混合破坏。当分子量超过某一数值后，粘接强度反而降低。破坏类型则转变为界面剥离破坏。即使分子量再增加其破坏类型和粘接强度保持不变。

表5.4-1 聚异丁烯分子量对粘接强度的影响

分子量	剥离强度/$N \cdot m^{-1}$	破坏类型
7 000	0	内聚
20 000	36.9	混合
100 000	6.7	界面
150 000	6.7	界面
200 000	6.8	界面

粘接强度和胶黏剂的分子量分布也有一定的关系，当胶黏剂平均分子量相近，而分子量分布不同时，粘接强度存在差异。通常胶黏剂分子量分布较宽有利于对表面润湿和铺展，但会降低胶黏剂的内聚强度。分子量分布窄一些，胶黏剂内聚强度则增大，相应表面润湿性变差。因此选择胶黏剂还必须考虑分子量分布。表5.4-2为聚醋酸乙烯分子量分布对粘接强度的影响。结果表明，分子量相近的（A）和（B），由于（B）含有低分子量的聚合物，粘接强度降低。而（C）和（B）比较由于（C）胶黏剂分子量分布较小，内聚强度增加，其粘接强度提高。

1.2 交联度

当选择交联型（热固性）胶黏剂时，必须考虑其交联度。在胶黏剂体系中加入交联剂，可以使胶黏剂的活性基团与交联剂发生反应，有利于提高胶黏剂的内聚力和粘接力及耐热性能。虽然胶黏剂的内聚强度随交联密度增加而增大，但当交联点数目增多，密度过大，交联间距变短时，胶黏剂会变硬变脆，反而使粘接强度和耐冲击强度降低。

有时在交联型胶黏剂体系中适当加入增塑剂和橡胶系胶黏剂以改善其柔韧性和抗冲击性能。交联剂品种繁多，性能各异，应根据胶黏剂及应用情况加以选用。

表5.4-2 相对分子质量分布对粘接强度的影响

聚醋酸乙烯相对分子质量	相对分子质量分布比较	粘接钢强度/MPa
相对分子质量147 000（单分布级分）	—	47.0
平均相对分子质量148 000（由相对分子质量为225 000和54 000两个级分等量混合物组成）	大	42.2
平均相对分子质量180 000（由相对分子质量为225 000和147 000两个级分等量混合物组成）	小	53.0

1.3 玻璃化温度

除了结晶聚合物外，大多数聚合物是没有确切的熔点，而只有从熔体或橡胶态“凝固”成玻璃态的某一温度范围，这一温度范围称某一聚合物的玻璃化温度（T_g）。

用做压敏性胶黏剂的主要成分，多选用玻璃化温度较低的聚合物（如橡胶或聚丙烯酸丁酯）。因为它具有好的柔韧性，润湿铺展性，表面张力较低，适用于各种材料粘接，有较好的剥离强度。但其内聚强度较小，承受载荷能力不大，因此有时用玻璃化温度较高的聚合物来加以调节。

选择胶黏剂时不仅要考虑聚合物主链对T_g的影响，而且也要注意聚合物侧基结构。聚甲基苯乙烯的T_g为115℃，在沸水中也处于玻璃态，而对无取代基的聚苯乙烯（T_g为78℃）则早已软化了。但聚辛基苯乙烯（T_g为-45℃）在冰水中仍处于黏弹态，具有较好的耐冲击性能。这主要原因前者取代基对内旋转势有影响，后者取代基降低了分子间作用力的原因。聚合物的立构规整度也影响T_g，例如聚甲基丙烯酸丁酯全同立构T_g为-24℃，间同立构T_g为88℃。

选择胶黏剂时也要考虑聚合物的结晶性对粘接性能的影响。特别选用溶剂型和热熔型胶黏剂时更应引起注意。例如聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶度高，虽然内聚力大，但不能溶于普通溶剂，不能用作普通溶液胶黏剂。对于那些加热时熔融、冷却后则变为结晶度高的脆性粉末聚合物也不能作热熔胶使用。

对结晶度较低的聚合物（如聚氯丁二烯橡胶）在其分子中的无定形范围提供了很好的柔韧性，而部分结晶则提高了胶黏剂的内聚力和粘接力，因此具有好的粘接性能。

2 被粘材料特性

被粘材料的特性是决定选用何种胶黏剂的主要影响因素之一。被粘材料种类繁多、性质各异、因此必须根据被粘材料的特性来选用胶黏剂。通常材料分为：

1）金属及其合金　这类材料一般极性大，弹性模量大，表面能高，多数有机胶黏剂都能有效地用于粘接，但由于各类金属材料本身性质上差异也造成粘接的难易，钢、铁及铝合金比较容易粘接，而不锈钢、镍、铬等则较难粘接，需要采用化学方法处理，除掉钝化层。

2）无机材料　玻璃、陶瓷、混凝土等为膨胀系数小的极性材料，硬度高脆性大，一般需要选用韧性好，室温固化



的胶黏剂或热塑性胶黏剂。

3）有机高分子材料　这类材料非常广泛包括塑料、橡胶、纤维、织物、皮革、纸张等，由于材料的组成、结构、形态的差异给胶黏剂的选择带来困难。例如尼龙等一些被粘物仅有少数胶黏剂能够适用。而对于具有低表面能的聚合物如聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯等未经表面处理是很难进行粘接。

4）复合材料　包括纤维（玻璃纤维、碳纤维、金属丝）增强的热固性和热塑性塑料；纸、布、石棉增强层压材料；金属与塑料制成的复合板；金属箔与塑料膜或纸制成的包装用复合膜。因此在考虑复合材料用胶黏剂时必须考虑复合材料中各种被复合材料的性能。例如用硬脆的热固性胶黏剂可以使玻璃粘于铝板上，但因两种材料热膨胀系数的差异会使玻璃发生脆裂。在这种情况下应选用具有弹性组分的胶黏剂，以降低或消除胶层对玻璃产生的应力。

因此全面了解各种胶黏剂与被粘物的性能组合关系，对正确选择胶黏剂是非常有益的。常见的各种被粘物与可选用的胶黏剂组合关系如表 5.4-3 所示。表中所列数字表示能粘接左边所示被粘物的各种胶黏剂。这些数字所代表的胶黏剂和性能见表 5.4-4 所示。当两种不同性质的被粘物（如复合材料）粘接，应该选用在两者被黏物的横栏内出现相同的数字所代表的胶黏剂。需要说明的是在表中未被推荐用作某种被粘物的胶黏剂，并不表示一定会产生很差的粘接效果，可能仅仅是对这种组合未采用或未进行粘接试验。因此表中所列数据仅供参考。

表 5.4-3　各种被粘物与可选用的胶黏剂

被粘物	胶黏剂（所列数字代表的胶黏剂见表 5.4-4）																													
金属与合金	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30 31 32 33 34 35 36 37
铝	1	2	3		5				9	10	11							18		20	21		23	24	25	26	27	28	29	30 31 32 33 34 35 36 37
黄铜	1				5				9		11			14				18		20	21					26		28		30
青铜	1				5				9		11							18		20	21					26		28		30
铬	1	2	3						9	10	11							18			21				25			28		
铜	1	2			5				9	10	11							18		20	21					26		28		30 33 34 35 36 37
金		2			5					10	11														25	26		28		31
铅		2	3						9		11																			
镁	1				5				9	10	11						17	18		20	21		23	24	25	26	27	28	29	30 31 33 34 35 36 37



续表 5.4-3

被粘物	胶粘剂（所列数字代表的胶黏剂见表 5.4-4）																													
镍					5				9	10	11														25					30
铂									9		11									20										32
银					5				9	10	11																			30
钢（软钢）、铁	1	2	3		5				9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		20	21		23	24	25	26	27	28	29	30 31 33 34 35 36
不锈钢	1	2	3		5				9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		20	21		23	24	25	26	27	28	29	30 31 33 34 35 36
锡									9	10	11														25	26	27	28	29	
钛	1	2			5				9	10	11	12	13							20					25	26	27	28	29	30 31 33 34 35 36 37
钨									9	10																26				
锌	1	2	3		5					10	11						17			20	21		23	24	25	26	27	28	29	30 34
塑料																														
聚乙烯醇缩醛类	1	2									11															26				30 34
ABS	1	2	3						9		11										21		23		25	26		28		30 34
纤维素														14		16														
醋酸纤维素	1	2												14	15	16	17			20		22			25	26				30 34

续表 5.4-3

被粘物	胶黏剂（所列数字代表的胶黏剂见表 5.4-4）
醋酸-丁酸纤维素	1 2 14 15 16 17 22 25 26 30 34
硝酸纤维素	16 20
丙酸纤维素	1 2 14 15 16 17 20 22 25 26 30 34
乙基纤维素	16
环氧树脂	2 5 9 11 23 24 25 26 28 30 31 34
三聚氰胺-甲醛	4 7 9 11 17 30 34 36
酚醛	4 7 9 11 17 30 34 36
苯酚-三聚氰胺-甲醛	2 5 7 9 10 11 20 23 24 25 26 27 28 30 31 33 35 36
尼龙	1 2 7 8 11 20 26 28 34
聚碳酸酯	1 2 3 9 11 28
聚三氟氯乙烯	9 10 11 25 34
聚酯	2 3 9 11 21 22 23 24 25 26 28 30 34
聚乙烯	9 11 20 26 28 30 34
聚乙烯薄膜	2 20 25 26 28 30 34



续表 5.4-3

被粘物	胶黏剂（所列数字代表的胶黏剂见表 5.4-4）																													
氯化聚乙烯		2			5																					26				30
聚对苯二甲酸乙二醇酯（薄膜）		2			5					10							17			20					25	26				
聚甲醛		2							9		11										21					26				34
聚酰亚胺									9	10	11	12														26				30 31 33
聚甲基丙烯酸甲酯	1				5						11						17				21					26				30 34
聚苯醚		2	3						9		11														25	26		28		30 34
聚丙烯											11															26				
聚丙烯薄膜		2									11									20						26				
聚苯乙烯	1		3																	20	21				25					
聚苯乙烯薄膜	1																17													34
聚砜																					21					26				
聚四氟乙烯									9	10	11														25					34
聚氨酯											11															26		28		30
聚氯乙烯	1	2	3						9		11						17													
聚氯乙烯薄膜		2															17				21					26		28		34
聚偏二氯乙烯																				20						26		28		
脲醛				4																										
泡沫塑料：																														
环氧									9		11																			
酚醛		2			5				9		11						17						23	24				28		30 35 36
聚乙烯											11														25	26				
聚苯乙烯		2							9		11															26	27			30
聚氨酯		2			5				9		11						17				21			24		26		28		
聚氯乙烯		2	3								11						17									26		28	29	30
脲醛				4			7																							



续表 5.4-3

被粘物	胶黏剂（所列数字代表的胶黏剂见表 5.4-4）																											
纤维制品：																												
纸板						7	8	9		11			14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30 31
棉制品	2	3	4	5		7		9		11			14	15	16	17			20	21	22	23			26	27	28	29	30 34 35
毛绒制品		3	4	5		7		9		11			14	15	16	17			20	21	22	23			26	27	28	29	30 34 35
黄麻制品	2	3	4	5		7		9		11			14	15		17			20	21	22	23			26	27	28	29	30 34 35
皮革	2	3		5				9		11			14	15	16	17	18		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30 34 35
纸													14	15	16	17	18	19	20		22	23	24	25		27	28	29	30
人造纤维	2	3				7		9		11			14	15	16	17		19		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30 34
丝制品	2	3	4	5		7		9		11			14	15	16	17			20	21	22	23	24		26	27	28	29	30 34 35 36
羊毛	2	3	4	5		7		9		11			14	15	16	17			20	21	22	23	24		26	27	28	29	30 34 35
无机材料：																												
石棉	2	3		5		7	8	9	10	11			14		16	17	18					23	24	25	26	27	28	29	31 34 36
石墨、碳精、碳								9		11																			
金刚砂								9		11																			

续表 5.4-3

被粘物	胶黏剂（所列数字代表的胶黏剂见表 5.4-4）																													
混凝土、石头、花刚岩石		2	3	4			7	8			11																			34 35
橡胶：																														
丁基橡胶		1																						24				28		
丁腈橡胶	1	2						7		9		11															26		28	34 36
丁苯橡胶	1	2							9	10																26	27	28		34 36
乙丙橡胶											11																			
氟橡胶		1							9	10	11																			
氯丁橡胶	1	2						8		10	11													24		26	27	28	29	30 34 35 36
异戊及天然橡胶	1	2					7		9	10	11											22	23			26	27	28		34 36
聚硫橡胶																													29	
聚氨酯橡胶	1	2									11													24	25	26		28		
木材及其有关材料：																														
软木		2	3	4	5	6	7	8	9		11			14	15	16	17	18		20		22	23	24		26	27	28	29	30 34 35
硬质纤维板				4			7																				27			
木材		2	3	4	5	6	7	8	9		11			14	15	16	17	18		20		22	23	24	25	26	27	28	29	30 34
木材层压薄片		2	3	4	5	6	7	8	9		11			14	15	16	17	18				22		24	25	26	27	28	29	30 34
玻璃	1	2	2		5				9	10	11			14	15	16		18						24		26	27	28		31 34
云母																														34 36
石英									9		11																			
碳化钨									9		11																			

表 5.4-4　常用胶黏剂及抗各种环境的性能评价

胶黏剂	抗剪	抗剥	耐热	耐寒	耐水	耐热水	耐酸	耐碱	耐汽油	耐燃料油	耐醇类	耐酮类	耐酯类	耐芳族类	耐氯代溶剂
热固性胶黏剂															
1. 氰基丙烯酸酯	2	6	5		6	6	6	6	3	3	5	5	5	4	4
2. 聚酯＋多异氰酸酯	2	2	3	2	1	3	3	2	2	2	3	2	2	6	2
3. 聚酯＋单体	2	6	5	3	3	6	3	6	2	2	2	6	6	6	6
4. 脲醛	2	6	3	3	2	6	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5. 三聚氰胺-甲醛	2	6	2	2	2	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2
6. 脲-三聚氰胺甲醛	2	6	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2	2
7. 间苯二酚-甲醛	2	6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
8. 酚-间苯二酚甲醛	2	6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
9. 环氧（＋多元胺）	2	5	3	5	2	2	2	2	2	2	1	6	6	1	
10. 环氧（＋多元酸酐）	2	5	1	4	3	3	2	2		2	2	6	6	2	
11. 环氧（＋低分子聚酰胺）	2	2	6	2	2	6	3	6	2	2	1	6	6	3	
12. 聚酰亚胺	2	4	1	1	2	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2
13. 聚苯并咪唑	2	4	1	1	2	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2
热塑性胶黏剂															
14. 醋酸纤维素	2	6	2	3	1	3	1	2		2	4	6	6	6	6
15. 醋酸丁酸纤维素	2	3	3	3	2		3	2		2	6	6	6	6	6
16. 硝酸纤维素	2	6	3	3	3	3	3	6	2	2	6	6	6	6	6
17. 聚醋酸乙烯酯	2	6	6		3	6	3	3	2	2	6	6	6	6	6
18. 聚乙烯醇缩醛	2	6	5	2	2		6	3	2	2	3	3	6	3	2
19. 聚乙烯醇		2	3		6	6	5	5	2	1	3	1	1	1	1
20. 聚酰胺	2	3	5		5	6	6	2	2	2	6	2	2	2	6
21. 聚丙烯酸类	2	3	4	3	3	3			2			4	4		4
弹性体胶黏剂															
22. 天然橡胶	2	3	3		3		3	3	6	6	2	4	4	6	6
23. 再生橡胶	2	3	3		2		3	3	6	6	2	4	4	6	6
24. 丁基橡胶	3	6	6	3	2	6	1	2	6	6	2	2	2	6	6
25. 聚异丁烯	6	6	6	3	2	6	2	2	6	6	2	2	2	6	6
26. 丁腈橡胶	2	3	3	3	2	5	5	6	2	2	3	6	6	3	6
27. 丁苯橡胶	3	6	3	3	1		3	2		5	2	6	6	6	6
28. 聚氨酯	2	3	3	2	2	3	3	3	2	2	2	5	5		5
29. 聚硫橡胶	3	2	6	2	1	6	2	2	2	2	2	6	6	2	6
30. 氯丁橡胶	2	3	3	3	2		2	2	2	2	3	6	6	6	6
复合胶粘剂															
31. 环氧-酚醛	1	6	1	3	2	2	2	2	3	3	2	6	6	2	
32. 环氧-聚硫	2	2	6	2	1	6	2	2	2	2	2	6	6	2	6
33. 环氧-尼龙	1	1	6	2	2	6				2	3	6	6	6	6
34. 酚醛-丁腈	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	6	6	6	6
35. 酚醛-氯丁	2	3	3	2	2		3	2	2	2	3	6	6	6	6
36. 酚醛-聚乙烯醇缩甲醛	2	3	6	6	2	6	4	2	2	2	4	6	6	6	6
37. 酚醛-聚乙烯醇缩丁醛	2	3	3	3	2	3	4	2	2	2	4	6	6	6	6

注：1 表示优异；2 表示良好；3 表示较好；4 表示差；5 表示很差；6 表示极差。

3 粘接件所受应力

要求粘接接头应具有很好的强度性能也常常是选择胶黏剂的重要依据。通常选用热固性胶黏剂其粘接接头的抗剪切和抗拉伸强度较高。但因具有硬而脆的特点所以其抗剥离、抗弯曲和抗冲击性能较差。若选用热塑性胶黏剂虽然抗剥离和抗弯曲性能较好，但抗剪切强度差，使用温度低，承受负荷小，在外力长期作用下很易发生蠕变。所以热塑性胶黏剂不宜用于长期受力结构件的粘接。对于某些大型粘接工程（如桥梁、厂房）其受力结构复杂，因此不能仅就剪切强度来选择胶黏剂，否则不能获得预期效果，甚至出现不必要的灾难。为了使粘接接头具有较好的综合强度性能，除设计合理的粘接接头外，在胶黏剂的配方选择中往往采用热固性（可交联）树脂和热塑性（或弹性体）树脂混合组成的胶黏剂或者加入各种添加成分。如果有必要也可采取胶黏剂粘接加机械连接的方法。常用的各类有代表性的胶黏剂及其性能评价见表5.4-4。

4 粘接接头使用环境

在选择胶黏剂时不仅要考虑接头所承受的各种作用应力，而且还必须考虑接头使用环境的影响因素。影响接头强度的环境因素有温度、湿度、化学介质、辐射及户外老化等。为了确定所选择的胶黏剂在环境中的行为，最好经过模拟试验求证。现就各种环境因素对粘接性能的影响分别简述于下。

4.1 温度环境

4.1.1 高温环境

各种高聚物暴露于高温环境或热老化时，都会产生不同程度的降解作用，其力学性能也会相应地下降。用于较高温度环境的胶黏剂，其高聚物必须具有高的熔点、软化点和耐氧化的能力。具有低熔点、低软化点的材料，如很多热塑性聚合物，虽可用作室温下使用的优异胶黏剂，但只要环境温度超过其玻璃态转变点（T_g），塑性流动便会引起接头变形，进而导致胶层内聚破坏。热固性材料是由高度交联的网状高聚物组成，呈现不熔不溶性。不少这类材料制成的胶黏剂在高温下使用是稳定的，影响高温性能的关键因素是热氧化和热分解导致胶接强度下降。

热氧化常会引发大分子的断链作用，从而导致胶膜的重量、强度、伸长率和坚韧性迅速下降。图5.4-1为在高温空气和惰性气体环境中热老化对胶接强度的影响。

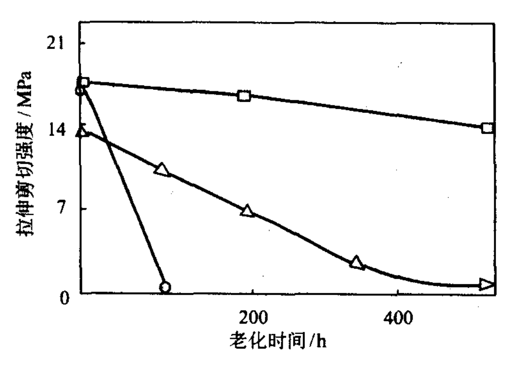


图5.4-1 在260℃下环境介质对酚醛胶黏剂老化性能的影响
□不锈钢试样，在氮气中；○不锈钢试样，在空气中；
△铝试样，在空气中

在高温空气环境中，胶接强度的下降速度取决于温度、胶黏剂的类型、空气流速和被粘物的性质。在某些胶黏剂-被粘物界面上，被粘物可能从化学上加速胶膜的氧化速度。已经发现，几乎所有的结构胶黏剂对铝的胶接比对不锈钢或钛具有更好的热稳定性。在高温下，铁对胶膜的降解有明显的加速作用。

耐高温胶黏剂通常是以刚性聚合物结构、高软化温度和具有稳定的化学基团为其特征。在这类胶黏剂中仅有环氧-酚醛、酚醛-丁腈、聚酰亚胺、聚苯并咪唑等胶黏剂能在177℃以上长期使用。几种常用耐高温胶黏剂的强度性能示于图5.4-2和图5.4-3中。

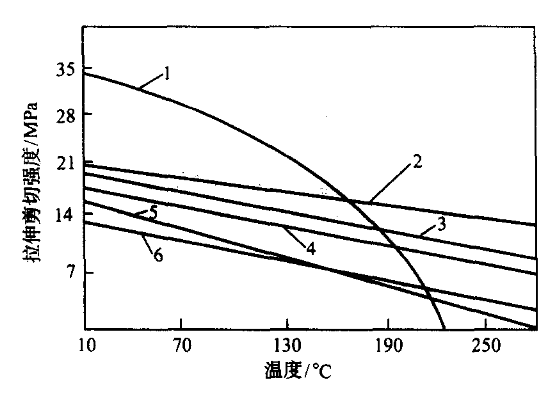


图5.4-2 几种常用胶黏剂的耐热性能
1—酚醛-丁腈；2—聚苯并咪唑；3—环氧-酚醛；
4—聚酰亚胺；5—酸酐固化环氧；6—PDMA环氧

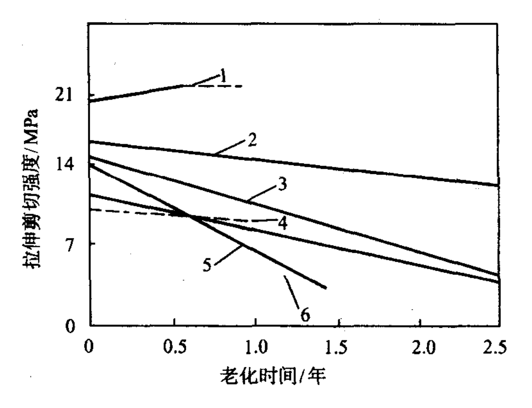


图5.4-3 高温结构胶的热老化性能（强度在老化温度下测定）
1—聚苯并咪唑在177℃；2—酚醛-丁腈在121℃；
3—环氧-酚醛在121℃；4—聚酰亚胺在288℃；
5—酚醛-丁腈在177℃；6—环氧-酚醛在177℃

4.1.2 低温环境

在超低温下，影响胶接强度的因素有：胶黏剂与被粘物间的热膨胀系数差；胶黏剂的导热性；胶黏剂的弹性模量。

在以上三因素中，热膨胀系数差的影响显得特别重要。因为随着温度的降低，胶黏剂变脆、弹性模量减小，于是膨胀系数差过大容易引起胶膜脆裂，降低接头胶接强度。如果胶黏剂与被粘物之间的热膨胀系数不能很好配合，为了获得满意的低温强度，使胶膜在低温下仍能保留一定弹性是十分必要的。胶黏剂的良好导热性对降低冷却时由温度引起的应力也是重要的。因此，薄胶层比厚胶层具有更好的耐低温性能。

图5.4-4所示为常用耐低温结构胶黏剂的性能。通过加入适当的填料调节热膨胀系数，可使环氧聚酰胺胶黏剂在极低温度下仍是适用的。由于环氧胶黏剂体系在低温下的脆性，其剥离强度与抗冲强度也随之下降，因此它不像其他胶黏剂那样受到重视。但环氧-酚醛胶则是例外，它在高温和



低温下都具有良好的强度性能。聚乙烯醇缩醛-酚醛胶在 -253℃下，其抗剪和抗剥强度均较差，因其中的热塑性组分随温度下降脆性增大。酚醛-丁腈胶黏剂由于在低温呈现脆硬性也不具有高的强度性能。聚氨酯、环氧-尼龙两种胶黏剂具有优异的耐低温性能。前者不仅使用方便，而且能胶接多种基底材料，室温（23℃）剥离强度为 40 N/cm，-253℃为 46 N/cm；低温剪切强度甚至出奇地增大。环氧-尼龙胶在低温下也能保持其柔韧性，抗剪强度可达 35 MPa。

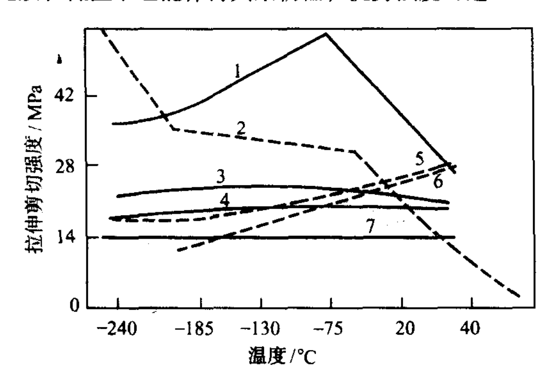


图 5.4-4　耐低温结构胶的强度性能

1—环氧-尼龙；2—聚氨酯；3—环氧-酚醛；4—加填料的环氧；
5—酚醛-缩醛；6—酚醛-丁腈；7—环氧-聚酰胺

耐热的芳族胶黏剂也显示出可喜的耐低温性能。粘接不锈钢的抗剪强度，在 -253℃聚苯并咪唑胶为 39.8 MPa；在 -194℃聚酰亚胺胶为 28.7 MPa。芳族聚合物胶黏剂的这一特点，显然应能在很高和很低温度下反复工作的空间飞行器方面获得应用。

4.2　潮湿和水浸泡环境

水分可以从两个方面影响接头胶接强度。一些聚合物在水分的作用下会吸水变软，强度显著下降；暴露于温热潮湿空气时，最坏的情况可使胶膜转化成液态。水分也能渗透至界面并解吸界面上的胶黏剂，形成水分子组成的弱界面层，这是潮湿环境导致强度下降的主要原因。

胶黏剂的水解稳定性取决于选用高聚物的化学结构及所用催化剂的类型和总量，以及胶黏剂的柔韧性等。如酯、异氰酸酯、酰胺等一类化学键都能水解。在某些聚氨酯、酸酐固化环氧胶中酯键是存在的，因此用胺固化的环氧胶比用酸酐固化的具有更好的水解稳定性。当暴露于水分环境中时，即使对水解作用具有稳定的胶黏剂，其强度也会下降。酚醛-丁腈胶不能被水分子解吸并在界面形成由水分组成的弱界面层，因此胶接强度没有明显下降，接头一直呈现胶层内聚破坏。环氧-尼龙胶则出现完全相反的情况，其强度迅速下降并由初期的胶层内聚破坏很快转变成界面黏合破坏。由于水蒸气的渗透较快，因此在潮湿空气中比浸泡在水中强度下降更快。

当接头处于受力状态时，高湿环境，特别是温热高湿环境，更会降低接头承受负荷的能力。图 5.4-5 为温度由 26～49℃，相对湿度为 90%～100% 的湿环境对试样受力老化性能的影响。从图中曲线 7 可以看出，柔韧的环氧胶的负荷能力意外地低，以致要维持 44 天以上的受力状态时，承受的应力必须降至原强度的 13% 以下。

通常通过底胶和偶联剂的作用可改善粘接接头的抗潮湿环境性能。

4.3　化学介质环境

大多数有机胶黏剂对化学药物和溶剂的作用，特别是在高温时，通常都很敏感。对于各种液体的作用，国外采用的标准试验液体和浸泡条件列于表 5.4-5 中。实际上几乎所有的胶黏剂在室温短期内都能耐这些液体的浸蚀。某些环氧胶在燃料油中浸泡时，其强度甚至还会增大，这可能是由于进一步固化和油对环氧胶的增塑作用所引起。

环氧胶耐各种液体环境的能力通常比其他结构胶强。但它们耐特定环境的能力主要取决于所用固化剂的类型，如芳胺固化体系通常具有较好的长期抗化学浸蚀的能力。

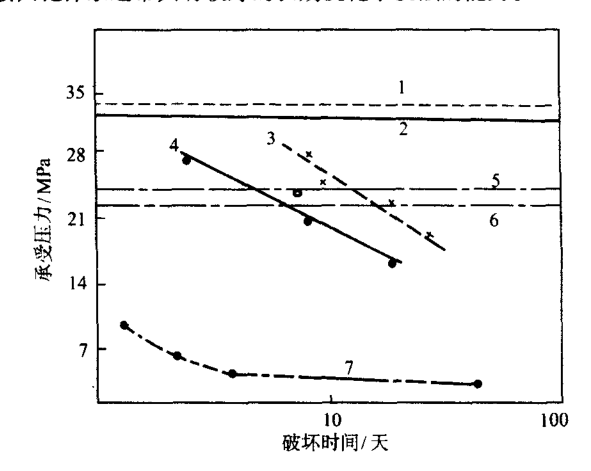


图 5.4-5　在温热潮湿环境中，两种环氧胶承受应力与破坏时间的关系

1、2—热固化改性环氧胶粘接不锈钢和铝，在 23℃和 50%湿度下测定的强度；
3、4—上述不锈钢和铝试样在 27～49℃，90%～100% 的湿度下，承受应力与破坏时间的关系；
5、6—增韧胺固化环氧胶粘接铝，在相同湿度（50%）下，分别在 23℃和 49℃测定的强度；
7—增韧胺固化环氧胶粘接铝，在 27～49℃和 99%～100%湿度下，承受应力与破坏时间的关系

对于各种化学介质环境都具有很好抵抗力的胶黏剂，通常是不存在的。例如对碱具有最强抵抗力的胶，显然意味着耐酸性很差。因此，选出耐一种特定环境的胶黏剂是较容易，但要选出一种同时能耐两种完全不同化学环境的胶黏剂却是十分困难。通常能耐高温的胶对化学药品和溶剂均具有较好的抵抗力。浸泡介质的温度对胶黏剂的耐老化性能也是一个重要因素。随介质温度的升高，不少液体都能被胶膜吸收并加速强度下降。现就胶黏剂抗化学环境的有关情况概括归纳如下：

1）在浓度、温度、时间或测定的性能方面，各种耐化学环境试验的要求是不相同的；

2）氯代烃溶剂、酮类和醋酸通常是恶劣的化学环境；

3）耐高温沸腾溶剂（如二甲基甲酰胺、二甲基亚砜）能力差；

4）胺固化环氧胶在氧化酸中是不稳定的，酸酐固化的环氧胶耐苛性碱差。

表 5.4-5　胶粘接头浸泡试验的标准液体与浸泡条件

浸泡条件
在室温下，水中浸泡 30 天
在 52℃，相对湿度 100% 的恒湿箱中 30 天
在 45℃盐雾室（盐 5%）中 30 天
在喷气发动机燃料油中 7 天
在碳氢试验液体（异辛烷与甲苯的体积比为 70:30）中 7 天



4.4 辐照环境

高能粒子包括中子、电子及 γ 射线的电磁辐照，对有机胶黏剂都有相似的作用。辐照引起结构胶黏剂中的聚合物分子交联或降解断裂，从而导致胶层变硬、变脆。当胶黏剂同时受高温和辐照作用时，降解更为严重。

一般说来，耐热胶黏剂比热稳定性差的胶黏剂具有更好的抗辐照能力。纤维增强剂、填料、固化剂等对胶黏剂的抗辐照能力也有一定影响。在环氧类胶黏剂中，芳族固化剂比脂肪族固化剂具有更强的抗辐照能力。

4.5 户外老化环境

所有胶黏剂粘接接头在户外环境中会产生老化现象，其粘接接头强度都有降低。但影响接头老化性能最大的是温热高湿环境。

当结构胶黏接试样露于大气时，最初 6 ~ 12 个月强度下降较快，2 ~ 3 年后的最终强度取决于气候条件、被粘物、胶黏剂和应力情况，通常稳定在初始强度的 25% ~ 30%。为了便于设计户外使用的接头和选择胶黏剂，对有关因素归纳如下：

1）最恶劣的户外老化环境是温热高湿度；

2）加热固化的胶黏剂通常比室温固化更耐大气老化；

3）当选用较好的胶黏剂时，不受力的接头对恶劣户外气候具有更强的抵抗力。

4.6 真空环境

胶层在高真空下能否保持密封性能，对用于空间运载工具是十分重要。胶黏剂或密封剂中的低分子组分（如增塑剂、稀释剂等）对保持真空性能是不利的。由于它们被蒸发还可导致胶层变硬并出现孔隙。大多数结构胶都是高分子量聚合物，对保持 10^{-9} mmHg 的低压是无害的。但在高温、核辐射或其他导致高聚物降解的环境中，可能引起在真空下易从胶黏剂渗出低分子生成物。如环氧和聚氨酯胶在室温于 10^{-9} mmHg 的低压下，经 7 天真空度没有明显变化，但升温至 106℃老化时，聚氨酯胶出现明显的放气现象（即真空度下降）。

4.7 霉菌环境

部分胶黏剂对霉菌（特别是在湿热情况下）很敏感。受到霉菌作用后不仅影响外观，而且会降低粘接性能和强度。因此选用电器和包装用胶黏剂时更应引起高度重视，通常可加入防霉剂增加胶黏剂的抗霉菌能力。

5 粘接工艺

接头粘接工艺也常常是选择胶黏剂时必须考虑的重要因素。对于某些粘接件，虽然选择的胶黏剂具有很好的粘接强度，但是需要加热加压固化操作。而在粘接过程中又无法满足这些条件因此有时就要降低一些粘接强度要求，采用冷固化的胶黏剂。毫无疑问，如果不能降低粘接强度要求的话，那只要设法改进粘接工艺。

选择胶黏剂时涉及的粘接工艺主要因素是装备、加压设备、允许的固化温度、压力、时间和胶黏剂的物理状态等。常见各类胶黏剂的物理形态和使用条件见表 5.4-6 所示。

表 5.4-6 常用胶黏剂的物理形态和使用条件

胶粘剂类型	常用胶黏剂的形态					固化（或使用）方法				固化要求的条件			
	固体	胶膜	糊膏	液体	溶液或乳液	除去溶剂	加热熔化	压敏法	化学反应	室温	升温	胶接需加压	胶接不需加压
热固性胶黏剂													
1. 氰基丙烯酸酯				√					√	√		√	
2. 聚酯 + 多异氰酸酯		√			√	√			√	√	√	√	
3. 聚酯 + 单体			√	√					√	√	√		√
4. 脲醛	√			√					√	√	√	√	
5. 三聚氰胺甲醛	√								√		√	√	
6. 脲-三聚氰胺甲醛	√			√					√	√	√	V	
7. 间苯二酚甲醛				√					√	√	√	√	
8. 酚-间苯二酚甲醛				√					√	√	√	√	
9. 环氧（+多元胺）			√	√					√	√	√		√
10. 环氧（+多元酸酐）	√	√	√	√					√		√		√
11. 环氧（+低分子聚酰胺）			V	√					√	√	√		√
12. 聚酰亚胺		√			√				√		√	√	
13. 聚苯并咪唑		√							√		√	√	
热塑性胶黏剂													
14. 醋酸纤维素					√	√				√			√
15. 醋酸丁酸纤维素					√	√				√			√
16. 硝酸纤维素					√	√				√			√
17. 聚醋酸乙烯酯		√			√	√	√①			√	√①	√①	√
18. 聚乙烯醇缩醛	√	√			√	√	√①			√	√①	√①	√
19. 聚乙烯醇					√	√				√			√



胶黏剂类型	常用胶黏剂的形态					固化（或使用）方法				固化要求的条件			
	固体	胶膜	糊膏	液体	溶液或乳液	除去溶剂	加热熔化	压敏法	化学反应	室温	升温	胶接需加压	胶接不需加压
20. 聚酰胺	√	√					√				√	√	
21. 聚丙烯酸类					√	√		√	√	√	√		
弹性体胶黏剂													
22. 天然橡胶					√	√		√	√	√	√	√	
23. 再生橡胶					√	√		√		√		√	
24. 丁基橡胶					√	√		√	√	√	√	√	
25. 聚异丁烯					√	√		√		√		√	
26. 丁腈橡胶					√	√		√		√		√	
27. 丁苯橡胶	√				√	√	√*	√		√	√*	√	
28. 聚氨酯			√	√	√	√			√	√			√
29. 聚硫橡胶			√	√					√	√			√
30. 氯丁橡胶			√		√	√		√		√		√	
复合胶黏剂													
31. 环氧-酚醛		√	√						√		√	√	
32. 环氧-聚硫		√	√						√	√			√
33. 环氧-尼龙		√							√		√	√	
34. 酚醛-丁腈		√			√				√		√	√	
35. 酚醛-氯丁		√			√				√		√	√	
36. 酚醛-聚乙烯醇缩甲醛		√							√		√	√	
37. 酚醛-聚乙烯醇缩丁醛		√						√		√	√		

①用作热熔胶，胶接时需热和压力。

6 功能用途

大多数情况下胶黏剂的选择主要是考虑对被粘物的粘接强度。但有时还需要考虑所选择的胶黏剂具有某种特定功能的专用胶黏剂。例如具有导电作用的导电胶黏剂、粘贴应变片的应变胶黏剂、光学用的光学胶黏剂、具有密封作用的密封胶黏剂以及光刻胶黏剂、导磁胶黏剂等。这些专用胶黏剂对胶黏剂的选择提供了十分方便的途径。

7 使用寿命与贮运条件

通常要求所选用的胶黏剂使用寿命应比粘接制件长一些。例如粘接汽车刹车蹄片用的胶黏剂必须在一个保养里程内维持有效的粘接强度。磨刀石与金属座子粘接应用的胶黏剂，则要保证其粘接强度能使磨刀石耗尽。有些情况下则要求胶黏剂使用寿命较短，例如在加工装备过程中，使用胶黏剂仅仅是起定位与夹持作用，作为暂时性使用的胶黏剂。

胶黏剂选用者对粘接制件的使用条件较为重视，而忽视了粘接件的贮存与运输中的条件。有时粘接件在贮存与运输中可能受到极端温度和撞击负荷的作用。例如喷气发动机是在热状态下工作。但贮运则可能在－40℃进行。因此在选用胶黏剂时忽视贮运条件则可能造成粘接件在使用前遭到破坏。

8 环境保护与成本

为了保护环境、减少公害、节约能源，在选用胶黏剂时应尽可能选用无溶剂或低毒有机溶剂胶黏剂，大力推广使用水基（乳液型）胶黏剂、热熔型胶黏剂。对于选用食品包装和生物医学用胶黏剂，则必须是无毒害和不带有令人不愉快的气味。

在保证粘接性能的前提下，应选用价格较便宜的胶黏剂，以便取得最好的经济效益。

总之，以上所讨论的各项因素和条件提供了一个选择合适胶黏剂的充分基础。但应当指出，在实际应用中仍然要进行综合分析、全面考虑、分清主次合理选用。

编写：朱如瑾（四川大学）

第5章　胶黏剂性能及配方

1　天然胶黏剂

以天然物质为基础黏料制备的胶黏剂称为天然胶黏剂。天然胶黏剂按其来源可分为植物胶黏剂、动物胶黏剂和矿物胶黏剂等，按其化学组成可分成蛋白质胶、碳水化合物胶和其他天然树脂等三大类。

天然胶黏剂历史悠久，具有原料丰富易得、价格低廉、生产工艺简单、使用方便、粘接迅速、大多数无毒无害、可生物降解等特点。在木材、纸张、皮革、织物等材料的胶接上有着一定的使用价值。天然胶黏剂不足的一面是：原料来源受自然条件的影响和限制，质量容易波动，胶接强度不够理想，品种单纯，大都不耐水，部分品种不耐霉菌腐蚀等。随着合成高分子化学工业的发展，相当部分的天然胶黏剂已逐渐被合成胶黏剂所取代。但近年来，在石油资源紧张、环保要求日趋严格的情况下，来自于天然、可再生、无毒或低毒的天然胶黏剂的开发和改进利用又重新受到重视。

1.1　植物胶黏剂

1.1.1　天然橡胶胶黏剂

天然橡胶胶黏剂早在合成聚合物问世之前就已广泛使用，至今仍保持着重要的地位。天然橡胶综合物理力学性能比合成橡胶好，不断完善的化学改性手段和与其他材料的可共混性更是不断地提高着天然橡胶的性能、拓展着它的应用范围，而且天然橡胶具有可再生性和重复利用性，十分符合持续发展的道路。因此，以天然橡胶为基料制备的天然橡胶胶黏剂也有其不可替代的重要地位。

(1) 组成与结构

天然橡胶胶黏剂是由天然橡胶及其改性产物为基料，配合各种助剂组成的胶黏剂。主要有胶乳型胶黏剂、溶剂型胶黏剂和压敏型胶黏剂三种类型。

天然橡胶来自于橡树流出来的胶乳。胶乳经过浓缩和防腐处理后即获得可供销售和使用的天然胶乳原料。若进一步处理则获得可供销售和使用干橡胶。干橡胶的品种主要有烟片胶、皱片胶、风干胶片等。天然橡胶的成分是聚异戊二烯，其分子式为$\left[C_5H_8 \right]_n$，$n \approx 10\ 000$。有顺式和反式两种同分异构体。顺式聚异戊二烯的聚集态结构为无定性线团，体现出柔性弹性体的特性。反式聚异戊二烯的聚集态为有序结构，体现出硬质塑料的特性。在室温下，天然橡胶为无定性高弹性物质，在低温或应变条件下可以产生结晶而失去弹性。天然橡胶无一定的熔点，加热慢慢软化，温度升至130~140℃时，完全软化成熔融状态。当温度达到200℃时开始缓慢分解，270℃急剧分解。常温下稍带塑性，0℃时弹性大幅度下降，到-70℃时变脆。温度恢复，其物性也可复原。

天然橡胶胶黏剂组成中常用的硫化剂是硫黄、氧化锌等；常用的促进剂为二丁基氨基磺酸锌（ZBUD）、巯基苯并噻唑锌（ZMBT）和二乙基二硫代氨基甲酸锌（ZDC）等。增黏树脂用于增加胶黏剂的永久粘接性，常用的有松香及其衍生物、萜烯树脂、古马隆树脂、蒎烯树脂等天然树脂以及酚醛树脂、醇酸树脂等合成树脂；橡胶一般较硬，常常需加入软化剂使之软化，常用的软化剂有羊毛脂、液体聚丁烯等；补强剂用于增加不饱和橡胶胶黏剂的粘接强度，最常用的是炭黑，通过密炼机或开炼机与橡胶混炼入胶料中，也有用多异氰酸酯作补强剂的，多异氰酸酯能在橡胶内产生一定的交联作用；常用的溶剂有甲苯、乙酸乙酯、汽油、丙酮、丁酮、环己烷等；常用的填料为炭黑、陶土、重质碳酸钙、氧化锌等；有时还需添加抗氧剂、防老剂等以提高胶黏剂的稳定性。

(2) 性能及改性

天然橡胶胶黏剂具有优异的黏着性、弹性、非常好的力学强度、较好的耐曲挠性、耐碱性、气密性和绝缘性能，一直是胶黏剂和密封胶制造的主要原料。如用天然橡胶胶乳制备的胶黏剂，具有黏度小、橡胶含量高、便于涂覆、不使用有机溶剂、成本低廉等优点。

天然橡胶胶黏剂的主要不足之处是耐老化性能差、耐高温性能较差、初黏性低、可粘接材料范围小等。可通过化学方法改变天然橡胶原有的化学结构和物理状态，或与其他高聚物接枝、掺和等方法改性，提高其性能，扩大其应用范围。

1) 难结晶天然橡胶　结晶会使橡胶变硬、相对密度增大、弹性下降。可使用橡胶异构法或添加增塑剂的方法改变天然橡胶的结晶性，制备难结晶天然橡胶。此胶专门用于制造低温条件下使用的橡胶制品，如门窗密封条、坦克车轮的履带和防震垫以及在南北极或高空飞行飞机使用的橡胶器材等。

2) 环化天然橡胶　用硫酸或对甲苯磺酸作催化剂，使橡胶的线型分子变成环状结构。经环化反应后，天然橡胶的不饱和度降低、密度增大、软化点提高、折射率增大，耐酸、碱和抗湿性提高，对金属、木材、聚乙烯、聚丙烯和混凝土具有良好的黏着力。一般用于制造鞋底和坚硬的模制品或机械的衬里等。

3) 接枝天然橡胶　用甲基丙烯酸甲酯等单体对天然橡胶进行接枝改性，得到的接枝天然橡胶具有拉伸强度很高、硬度较大、抗冲击性好、耐曲挠龟裂、耐动态疲劳和黏着性能好等特点；主要用于制造具有良好冲击强度和坚硬的制品，如无内胎轮胎中不透气的内贴层，合成纤维与橡胶黏合的强力胶黏剂等。

4) 氢氯化天然橡胶　将天然橡胶与氯化氢进行加成反应，可制得饱和的氢氯化天然橡胶。当氯含量在29%~30.5%时，氢氯化天然橡胶具有良好的曲挠性和粘接力。可用于橡胶与钢、紫铜、黄铜、铝以及其他材料之间的粘接。

5) 热塑性天然橡胶　简称TPNR，是各种配比聚丙烯与天然橡胶的共混体。随着共混比例改变，可得到从软质到硬质的TPNR。此胶具有高刚性、高冲击强度和低的密度。

6) 氯化天然橡胶　用氯气对天然胶乳或塑炼过的天然橡胶进行氯化反应，得到氯化天然橡胶。这是一种十分重要天然橡胶改性产物，具有优异的成膜性、黏附性、耐候性、耐磨性、防透水性、抗腐蚀性、阻燃性和绝缘性等性能，是胶黏剂重要原料。可用于橡胶与铸铁、钢、铝合金、镁、锌等金属的黏合；也可用于皮革、织物、木材、塑料、纸张等物质粘接。胶层具有耐老化、耐酸碱、和海水等特性。

7) 环氧化天然橡胶　在酸性条件下用过氧乙酸或过氧甲酸对天然橡胶进行环氧化处理，可制得环氧化天然橡胶。环氧化改性使天然橡胶获得了许多优良的特性：① 既保持

了原有的优良弹性，又增强了分子极性，加大了分子间作用力，从而大大改善了天然橡胶的耐油性、耐透气性、抗湿滑性等性能；②抓着力强，特别是在混凝土地面上的防滑性好，可作胎面胶使用；③气密性好，当环氧化程度达到75%时，其气密性能可与丁基橡胶媲美，可用于内胎或无内胎轮胎；④耐油性好，在非极性溶剂中的膨胀率显著下降，可用于耐油橡胶制品；⑤与纤维的粘接性能得到改善。

(3) 应用及配方

天然橡胶胶黏剂主要用于天然硫化橡胶之间、橡胶与铸铁、钢、铝合金、镁、锌等金属间的粘接，也可用于皮革、织物、木材、塑料、纸张等物质粘接。

1) 胶乳型天然橡胶胶黏剂　此类胶黏剂直接由天然橡胶胶乳制备，具有黏度小、橡胶含量高、便于涂覆、不使用有机溶剂、成本低廉等优点。配方见表5.5-1。

表5.5-1　胶乳型天然橡胶胶黏剂配方（质量份）

序号	品名	配　方
1	压敏胶	天然胶乳100、松香脂和松香甘油酯乳液100、羊毛脂10、氧化锌50
2	瓷砖胶黏剂	60%天然胶乳167、烯类树脂100、油酸3、纤维素增稠剂3~4、5%氢氧化钾15、15%酪素20、50%ZDC 2、65%陶土浆232.5、10%硫脲溶液10、水10
3	簇绒地毯胶	60%天然胶乳167、10%硫脲溶液10、25%表面活性剂3、50%防老剂分散液2、焦磷酸四钠1、10%聚丙烯酸酯增稠剂4、填料400、消泡剂适量、水适量
4	皮革胶	60%天然胶乳100、20%乙二胺四乙酸钠2.5、50%防老剂分散液0.5
5	汽车内饰胶	60%天然胶乳100、5%甲基纤维素2、50%防老剂分散液2、50%黏土分散液50、氢茚-茚树脂分散液20
6	建筑物防水及修补胶	60%天然胶乳100、50%乳化沥青100、高铝水泥134、50%防老剂分散液24、水玻璃6~8、10%氢氧化钾少量、水5~8
7	MMA接枝胶乳胶	接枝胶乳胶（以干胶计）100、氧化锌1、硫磺1、促进剂1、防老剂1、渗透剂与分散剂1.8

2) 溶剂型天然橡胶胶黏剂，配方例见表5.5-2。

表5.5-2　溶剂型天然橡胶胶黏剂配方例

序号	配方（质量份）	用途
1	天然橡胶10~20、120号溶剂汽油80~90	车胎、胶鞋、橡胶手套的修补，皮鞋制作中皮、布等胶接
2	天然橡胶3.5、苯96.5	
3	天然橡胶7、松香1、己烷32、甲苯30、石油醚30	
4	塑炼胶：天然橡胶100、松油1、硬脂酸1、防老剂2、氧化锌5、硫磺2.5、促进剂0.5 胶液：塑炼胶15、石油醚85	皮鞋、胶鞋、轮胎、传送胶带等橡胶与橡胶及布的胶接
5	烟胶片100、氧化镁5、防老剂D 1、硫磺4、汽油600~800	天然橡胶胶布制品、织物等黏合
6	天然橡胶100、硫磺2.30、促进剂M 0.90、促进剂D 0.45、促进剂DM 0.20、氧化锌5.00、松香2.00、硬脂酸1.00、轻质碳酸钙20.98、炭黑0.50~1.00、色料0.5~1、120号汽油500	硫化皮鞋、模压皮鞋、胶鞋、布面胶鞋制作中粘中底胶、刷边胶、粘外围条等

3) 压敏胶

配方1：天然橡胶100，松香或松香酸酯胶100，羊毛脂20，氧化锌50。

用作医用橡皮胶带。

配方2：天然橡胶100，树脂60~120，油0~15，防老剂0.5~3，溶剂适量。

该胶色浅，用作制透明玻璃纸胶带及医用胶带。

配方3：天然橡胶60，聚异戊二烯橡胶35，丁基橡胶5，油溶酚醛树脂10，氧化锌10，防老剂D 2，萜烯树脂110，氧茚树脂1，汽油450~700。

用来粘贴水曲柳、椴木等单板材。

4) 氯化天然橡胶胶黏剂

配方：氯化天然橡胶100，聚2，3二氯丁二烯-1，3-丁二烯30，2，5-二亚硝基对甲基异丙苯10，甲苯300。

用于非极性橡胶与金属的胶接，经硫化后剥离强度高。

5) 环氧化天然橡胶（ENR）胶黏剂

配方：ENR100，硫磺2，促进剂1.5，氧化镁10，氧化锌5，防老剂1.5，树脂40~50，溶剂600，辅助剂适量。

可代替氯丁橡胶用于皮革冷粘，成本低。

1.1.2　淀粉类胶黏剂

在石油化工不发达时，淀粉胶黏剂在胶黏剂行业中占据了重要地位，出现合成胶黏剂后，其份额逐渐减少。进入21世纪以后，环境友好性成为材料的一大要求。淀粉胶黏剂无毒无害、价格低廉、可生物降解、资源可再生，作为一种绿色环保型产品，在胶黏剂行业中获得广泛的关注和重视。

(1) 组成与结构

淀粉胶黏剂是以淀粉及各种变性淀粉为基料，配合交联剂、稀释剂、防腐剂、增塑剂等助剂组成。

1) 淀粉　来源于玉米、小麦、稻米、木薯、土豆和西米等物质。其分子结构是由多个葡萄糖通过糖苷键连接而成的高分子化合物，既具有葡萄糖的共性，又具有其独特的个性。淀粉具有可水解性和其他化学反应活性，从而可衍生出多种变性淀粉，如醚化淀粉、酯化淀粉、蜡性淀粉、预糊化淀粉、交联淀粉、接枝共聚淀粉以及糊精、阳离子淀粉、氧化淀粉等。

2) 交联剂　硼砂是最常用的淀粉胶黏剂的交联剂，与淀粉分子中的羟基形成网状结构的多核配合物，具有交联和增稠作用，有利于提高初黏力、粘接强度、干燥速度和耐水性，用量为淀粉的0.1%~0.5%。

3) 增黏树脂　用聚乙烯醇、脲醛树脂、氨基树脂、聚丙烯酰胺、聚（甲基）丙烯酸钠、苯丙乳液、羧甲基纤维素等高分子化合物溶液或分散液等可改进胶黏剂的黏着性、耐水性、快干性等性能，拓宽用途。

4) 防腐剂　可用甲醛、苯酚、乙萘酚、水杨酸、五氯酚钠等，用量为0.5%~5%，硼酸也具有防腐作用，用量为1%~5%。

5) 增塑剂　甘油、乙二醇、氯化钙等，增加胶的柔软性。

6) 稀释剂　常用尿素、硫脲、硼酸等，用量一般为3%~10%。

7) 表面活性剂　脂肪酸钠和高级醇硫酸酯钠等，用量在1%以下。



8）消泡剂　包括乙醇、乙醚、乙酸丁酯、三丁基磷酸酯、有机硅等，用量一般为 0.1% ~ 0.5%。

9）填料　如膨润土、高岭土、碳酸钙等，可提高胶黏剂的固含量，增加其填隙能力和干燥速度。

（2）性能及改性

与其他植物胶黏剂相比，淀粉胶黏剂粘接强度低，但一般能满足正常使用的要求。淀粉胶黏剂耐生物变质性差，可加入防腐剂改进。

（3）应用及配方例（表 5.5-3）

淀粉胶黏剂的主要应用对象是纸和纸制品。如日常用品中纸张、纸品、信封、邮票等的粘接。工业上用于装订、制盒、玩具、纸箱、卷烟、纸伞、织物上浆，以及用作印染助剂、翻砂中铸造件型砂用胶黏剂等。

表 5.5-3　常用淀粉胶黏剂的制造方法及配方实例

组分	日用浆糊	厚纸板用		耐水纸用	木材用	以纸代木用
小麦淀粉	100					200
玉米淀粉		32	24			
土豆淀粉				150		
参茨淀粉					320	
30%NaOH	25	23.3	9.6		46.7	
硼砂			0.7			30(硼酸)
甲醛	10					6
油酸钠	1					
1%淀粉酶				15 ml		
氯化镁				5		
3%双氧水					10	
碳酸氢钠					0.66	
20%盐酸	适量					
水	300	58	40	850	500	1 000
制备工艺	淀粉加水后加碱，搅拌 1 h，中和至 pH7.5，再加余下组分	两组分分别制备，混合，粘接时加热固化		70℃反应 40 min，加入 Cd(ClO_2) 1、脲醛 15、水 75 混匀	16 ~ 18℃下搅拌8 h	加热糊化

1.1.3　纤维素类胶黏剂

纤维素类胶黏剂是由纤维素的各种衍生物为基料，根据需要配合适当的树脂、增塑剂、溶剂和助剂等组成的胶黏剂。

纤维素不溶于水和一般有机溶剂，不能直接用作胶黏剂基料。但其酯化、醚化衍生物则可用于胶黏剂的制造。如羧甲基纤维素、羟乙基纤维素以及硝酸纤维素、醋酸纤维素等。

羧甲基纤维素溶液具有较高的黏性，温度变化不会导致凝胶。主要用于印染，纸张、木材的粘接，内墙涂料的增黏剂等。

羟乙基纤维素胶液可用于卷烟纸和宣传画的粘接，以及织物上浆和醋酸乙烯胶乳的增黏剂等。

硝酸纤维素除用作胶黏剂原料外，还大量用于涂料、日用化工、皮革、印染、制药和磁带等工业。配制胶黏剂时，需适当配合树脂、增塑剂、溶剂和助剂等。此胶具有干燥快，耐水、耐油、耐弱酸弱碱、耐生物霉变性能良好等特点。广泛用于纸张、布、皮革、玻璃、金属和陶瓷等材料的粘接。缺点是易燃，在热、光照下易变色，甚至发脆。

醋酸纤维素也可用作胶黏剂黏料，其耐燃性和耐久性极好，但耐水性和耐候性较差。

纤维素胶黏剂应用及配方举例如下。

1）牙膏胶黏剂　羧甲基纤维素、羟乙基纤维素是牙膏中最常用的胶黏剂。特别是羧甲基纤维素钠在牙膏中能保护牙膏水分、流动性和触变性。

2）平板印刷胶黏剂　以羧甲基纤维素、表面活性剂、防腐剂、pH 调节剂制备的平印胶，代替传统的阿拉伯树胶，克服了其随季节易酸化坏版的缺点。

3）纸张涂布胶黏剂　羧甲基纤维素钠具有流动性好、粘接力强、耐水耐油性好、可提高纸张强度、降低其变形性等特点，成为涂布胶黏剂的主要原料之一。

4）纸箱纸盒胶黏剂　羧甲基纤维素（CMC）作纸箱纸盒胶黏剂，成本低、粘接力好、干燥快。配方例：CMC 2，PVA 3.5，尿素 0.01，甲醛 0.03，水 100。

5）药物胶黏剂　羟乙基纤维素和羟丙基纤维素近年来还作为药物片剂、丸剂、颗粒的胶黏剂、薄膜包衣材料、缓释或控释片剂的致孔道剂得到应用。

6）硝酸纤维素胶黏剂　硝酸纤维素 100，樟脑 40，丙酮 75，乙醇 300，醋酸戊酯 165。

用于金属、木材、玻璃、皮革、陶瓷等材料的粘接。

7）醋酸丁酸纤维素胶黏剂　醋酸丁酸纤维素 20，丙酮 40，醋酸乙酯 40。

用于纸、织物、木材及皮革的热封。

1.1.4　其他植物胶黏剂

（1）松香胶黏剂

松香胶黏剂是由松香、溶剂、碱等主要成分构成。主要包括溶剂型、水基型和火漆胶三种类型。

松香是一种来自于天然植物松树的高分子化合物，是多种树脂酸和少量脂肪酸、中性物质组成的混合物，为淡黄色至褐色的透明玻璃状脆性物质，带松脂香味，具有结晶性。在常温下可溶于甲醇、乙醇、乙醚、丙酮、二硫化碳、二氯乙烷、氯仿、乙酸、苯类、油类和碱溶液；不溶于水，微溶于热水。

松香本身可直接用于制造胶黏剂，黏性好、固化快，但内聚力差，对热、光、氧较不稳定，耐老化性、耐候性不好，脆性大、容易产生粉化和变色现象。通过改性后的松香，如氢化松香、歧化松香、马来松香、氯化松香以及松香酯等性能更好，用途更为广泛。

松香胶黏剂可用于金属、水泥、木材、纸张、玻璃、塑料、皮革、橡胶、织物、钢材等的粘接。此外，松香及其改性产物还可用作多种胶黏剂的重要添加剂，起到提高胶黏剂的粘接力、耐水性和降低成本等作用。

1）溶剂型松香胶黏剂　将松香溶于有机溶剂即得溶剂型松香胶黏剂。用乙醚、丙酮和苯等低沸点作溶剂时，胶液使用期短，而用高沸点蓖麻油作溶剂胶液使用期长。如 100 份松香树脂溶于 55 份蓖麻油中可制成溶剂型松香胶黏剂。

2）水基型松香胶黏剂　搅拌下，向 130 ~ 140℃的碱液中慢慢加入松香粉，或者先将松香加热至 120 ~ 135℃再慢慢加入碱液中和，可制备水基型松香胶黏剂。配方例：

配方 1　松香树脂 100，水 80，苏打灰 15。

配方 2　松香树脂 100，水 80，苏打灰 13.7，NaOH 1。

配方 3　松香树脂 100，水 80，NaOH 10.25。

3）火漆胶　火漆胶是以松香、白垩、石膏等填料以及朱砂、铁红等无机颜料共熔、混合而成。主要用途为金属箔等的粘接、文件和仪表等的密封、其他胶黏剂的增黏改性剂等。

（2）阿拉伯树胶胶黏剂

阿拉伯树胶胶黏剂是由阿拉伯树胶、淀粉、甘油、食盐、水等组分组成。

阿拉伯树胶来自于阿拉伯国家的一种热带野生刺槐科树的胶液。主要是由分子量较低的多糖和分子量较高的阿拉伯胶糖蛋白组成。外观为白色至深红色的固体颗粒，性硬脆，可用甘油、乙二醇和聚乙二醇进行改性。阿拉伯树胶的水溶性很好，可配制成 50%～55%的溶液，黏度却常常较低。阿拉伯树胶具有较好的乳化性质和热稳定性，能与大部分天然胶、淀粉、糖和蛋白质相互兼容，但与海藻酸钠、明胶互溶性较差。

阿拉伯树胶胶黏剂可用于光学镜片的粘接、邮票上胶、商标粘贴以及纺织印染黏合等。

胶黏剂的制备配方见表 5.5-4。

表 5.5-4　阿拉伯树胶胶黏剂配方举例

品名	配方/质量份	用途及性能
邮票信封胶	阿拉伯树胶 100、氯化钠 2.5、甘油 2、淀粉 2、水 130 阿拉伯树胶 200、淀粉 100、糖 400、苯酚 10、水 2000	初黏性、粘接强度较好
商标上胶剂	阿拉伯树胶 130、黄蓍树脂 30、甘油 4、百里酚 4、水 550	初黏性、粘接强度较好
多用途胶	阿拉伯树胶 2、硫酸铝 2、水 25	纸版、木材、瓷器、玻璃等粘接
办公胶水	阿拉伯树胶 100、苯酚 1、水 220	纸张的黏合、成本低廉
书簿装订胶	阿拉伯树胶 5、白明胶 5、水合三氯乙醛 1、水 100	书簿装订

（3）单宁胶黏剂

单宁胶黏剂是由单宁与甲醛的缩合物为基础黏料，配入固化剂、填料等组分组成的胶黏剂。

单宁是来自于植物的干、皮、根、叶、果实的一种多元酚有机化合物。溶于水、乙醇和丙酮，略带酸味，有涩味。其分子结构中含有较多的酚羟基，可在酸或碱的催化下，与醛类进行反应，交联生成网状结构。单宁与亚硫酸盐反应，可在分子中引入亲水基团，使溶解度增加，黏度降低。这两类反应是制备和改性单宁胶黏剂的重要反应。

单宁胶黏剂具有良好的耐湿热老化性能，主要用于木材的粘接，粘接木材的性能与酚醛树脂相当。用于胶合板、纤维板、密度板、层压板、水泥模板、集装箱底板、包装箱等的生产制造。

人造板用白坚木单宁胶黏剂配方例见表 5.5-5。白坚木提取液中多酚类单宁含量高，可以代替传统的脲醛树脂胶用于刨花板、纤维板以及胶合板的生产。胶液具有甲醛含量低、强度高、膨胀率小等优点。

（4）大豆蛋白胶黏剂

大豆蛋白胶黏剂是由大豆蛋白、水、碱等主要成分组成，根据需要还可加入氯化钠或海藻酸钠等黏度调节剂、防腐剂、消泡剂等助剂。可与酪蛋白、血胶等并用，或与酚醛、脲醛树脂、聚醋酸乙烯酯等胶掺用。

大豆中含有高达 40%左右的大豆蛋白。大豆经去皮、溶剂萃取等处理后磨成豆粉，再经碱液浸提、酸沉淀、干燥等制得干大豆蛋白粉。

大豆蛋白胶液是典型的假塑性流体，黏度随剪切强度的提高而降低。大豆蛋白胶黏剂不耐水、不耐热。可用于胶合板的胶接，有较好的干强度，能满足室内用家具的要求。

大豆蛋白胶黏剂配方例见表 5.5-6。

表 5.5-5　人造板用白坚木单宁胶黏剂配方

原料	配比（质量份）			
	胶合板	刨花板	纤维板	层压板
白坚木抽提液	38.85	75.94	75.9	10.78
甲醛（37%）				40.43
尿素				2.78
苯酚				27.5
甲醇				14.7
40% NaOH	适量	0.9	0.9	0.25
面粉	10.75			
缓冲剂	0.75	0.54	0.56	
催化剂	8.25	13.28	10.6	
水	44.4	9.34	9.67	2.56

表 5.5-6　大豆蛋白胶黏剂典型配方

组成	配方 1	配方 2	配方 3
豆粉	100	100	
干蛋白粉			100
水	300	300	700
消石灰（石灰/水 = 1/4）	20	15	60
30% NaOH	20	15	20
10°Be⁻ 硅酸钠	40	20	48

制备工艺：将豆粉或干蛋白粉加入水中搅拌 15 min 使之混合均匀。然后依次加入消石灰、氢氧化钠及硅酸钠，继续搅拌 15 min，即得成品。根据需要可添加适量的氯化钠、海藻酸钠等调节黏度，也可在最后加入氟化钠等防腐剂。

应用：室内用胶合板、软木条、纸及纸箱纸板、碎料板的粘接等。不同的用途对胶液的黏度要求大致为：高吸收材料（纸、软木料及干碎木材）0.5～5 Pa·s，热压或冷压胶合板 5～25 Pa·s，层压木材大于 50 Pa·s。

1.2　动物胶黏剂

以直接或间接来自于动物的原料制作的胶黏剂称为动物胶黏剂，主要包括骨胶、鱼胶、血胶、虫胶等原料制成的胶黏剂。

1.2.1　骨胶

（1）组成

骨胶是由骨胶基料、水、固化剂、增塑剂、填充剂、增稠剂、稀释剂、防腐剂等组分组成。

骨胶来自于动物的皮、骨、腱中的胶原蛋白，经适度水解和热变性处理后得到的一种水溶性高分子物质。干燥的骨胶为粒状或片状，呈浅棕色，相对密度 1.27，水分含量 10%～18%，易溶于热水、甘油和醋酸，不溶于乙醇和乙醚。成品等级按其熔点、气味、颜色、溶液黏度、粘接强度和可保存性等指标评定。

骨胶是由多种不同的氨基酸组成的多肽，各种氨基酸的含量随原料来源以及处理方法分不同而异。骨胶分子中既含有碱性基团（氨基）又含有酸性基团（羧基），具有两性特征。其物理、化学性质与分子结构中氨基和羧基密切相关，



是骨胶进行固化和各种改性反应的化学基础。

骨胶胶黏剂中常用的固化剂有脲醛树脂、三甲基苯酚、硫酸铝、醋酸钠、重铬酸钾等。常用的增塑剂为甘油、乙二醇、山梨醇、甘油酯和糊精等。常用的填充剂有黏土和碳酸钙等。常用的增稠剂包括硫酸铝、硫酸亚铁、硫酸铬等。常用的稀释剂有硫脲、尿素、缩二脲和苯酚等。常用的防腐剂有苯酚和水杨酸等。

(2) 性能及改性

骨胶易溶于温水，溶液的黏度与其分子量、溶液的 pH 值、盐含量、溶液浓度以及温度等有关。骨胶分子与水分子能形成氢键，故在偏离其等电点时溶液具有较好的稳定性。

骨胶胶黏剂有着极佳的黏合性能，广泛地用于食品、家具、皮革制品、胶带纸、纸盒、砂布、砂纸、火柴等行业。此胶的缺点是耐水性差、耐菌性差、脆性过大、吸湿膨胀系数大、力学强度低，胶膜的物理力学性能受环境温度与湿度影响大等。

对骨胶的改性主要有共混改性和化学改性两种。

共混改性是通过添加低分子增塑剂或高分子化合物来降低胶层的玻璃化温度和脆性，提高弹性和抗冲击强度。常用的低分子增塑剂是乙二醇、尿素、甘油、三乙醇胺等。常用的高分子化合物是聚乙烯醇及其衍生物、纤维素及其衍生物、多糖、丙烯酸类聚合物、聚氨酯类、聚乙二醇、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、甲壳素及其衍生物等。改性效果，后者更为明显。

化学改性是用适当的化合物与骨胶分子结构中活性基团反应，如用邻苯二甲酸酐反应可降低其等电点；用异氰酸苯酯改性，则可得到等电点升高的胶。化学改性骨胶的另一途径是接枝共聚，即用各种乙烯基类单体通过适当的引发体系接枝到骨胶分子上。接枝单体主要有丙烯酸或甲基丙烯酸及其衍生物、醋酸乙烯酯、丁二烯、苯乙烯等。骨胶本身的优良特性在接枝改性产物中可得以保留，其固有的缺点又可通过接枝单体的选择、组合得以克服，如脆性降低而柔韧性提高，耐水性、力学性能、胶膜的尺寸稳定性等都可得到改善。

(3) 应用及配方例

骨胶胶黏剂对木材、金属、皮革、织物、纸张等有良好的粘接性能，常用于胶合板、刨花板、家具、乐器、体育用品、砂轮和纱布等的粘接，也可用于书籍装订与铜版纸的制造，雨衣防水浆和丝绸等织物上光。

使用时，将骨胶胶液分别涂到被粘接物表面后立即贴合。贴合后施加 0.1～0.5 MPa 压力，80～90℃加热几分钟即可固化，或在室温下固化 16～24 h。

1) 木材用骨胶胶黏剂　牛皮胶 70，尿素 14，甲醛 7，水 55～57。

2) 纸张粘接用骨胶胶黏剂　牛皮胶 100，苯酚 2，蓖麻油酸 60，水 200。

3) 书籍装订胶　骨胶 41.2 份，明矾 0.5 份，乙酸 3.4 份，酒精 10.3 份，水 44.6 份。

1.2.2　鱼胶

1) 组成　鱼胶是由鱼胶基料、水、增塑剂、增稠剂、固化剂、防腐剂等组分组成。鱼胶是以黄鱼、鳕鱼等鱼皮为原料，经蒸煮浓缩脱盐制取。它也是一种骨胶朊型蛋白质，由分子末端含有羧基、胺基或羟基的多肽组成，分子量约为 3 万～6 万。

鱼胶中常用的增塑剂是甘油、乙二醇等。常用的增稠剂是硫酸铝、硫酸镁、铬矾和酸性铬酸盐等。常用的固化剂除上述增稠剂外，还有甲醛、戊二醛和乙二醛等。常用的防腐剂有甲醛、戊二醛等。

2) 性能　鱼胶胶液浓度一般为 45%左右，20℃黏度为 400～700 MPa·s。冷至 4℃以下时凝固，升至室温又解冻。反复冷冻和解冻，不影响胶黏剂的性能。

鱼胶胶黏剂工艺性能好，粘接力较高，木材与木材粘接的剪切强度高达 20 MPa 以上。适于多孔材料的粘接，易于干燥。涂胶后晾置 1～1.5 h，胶接后室温 24 h 可达到完全固化。粘接非多孔材料时需作再湿性处理，即先在两被粘物表面涂胶并干燥，粘接时用冷水将一面润湿后贴合，该方法能迅速产生良好的粘接。此胶的耐温性为 0～260℃。

鱼胶易受热和霉菌作用而分解，受生物酶作用而变质。

3) 应用　鱼胶对木材、皮革、玻璃、陶瓷和金属等材料均有良好的粘接性能，可用于家具、乐器和文体用品等制造。高纯度的鱼胶是重要的照相制版材料。在陶瓷制造中用鱼胶将含有着色剂及玻璃料的浆料粘接在烧制的瓷器上，烧结时鱼胶被烧掉，图案熔接在瓷器上。此外，鱼胶还可作为其他胶黏剂的改性剂，如添加到其他动物胶、糊精、胶乳、聚醋酸乙烯酯胶中可明显改进其湿黏特性。

1.2.3　血朊胶粘剂

(1) 组成

血朊胶黏剂是由血粉、水、增塑剂、固化剂、防腐剂等组成。

血粉又称血清蛋白，主要以猪、牛和其他家畜的血液为原料，经脱纤处理，在低温浓缩和干燥而得。血粉呈红褐色，无特殊异臭。蛋白质含量＞75%，含脂量＜0.4%，含水量＜11%，水中溶解度＞85%。

血朊胶黏剂常用的增塑剂是甘油、乙二醇等。常用的稳定剂是尿素，起稳定胶液 pH 值的作用，同时还能提高胶层的耐水性和耐老化性。常用的防腐剂是多聚甲醛等。

(2) 性能

血胶的耐水性在动物胶中为最优，耐沸水性优良，耐老化性一般。易受虫类及生物细菌的侵蚀而变质。血胶受热即可固化，同时失去水分。典型的固化条件是：温度 70～120℃，压力 0.5～0.7 MPa，时间 10～30 min。也可于室温冷压固化。

(3) 应用及配方例

血胶可用于多孔材料，如软木、皮革、织物、纸的粘接。用于配制家具行业常用的猪血-老粉腻子胶黏剂，瓶盖中软木与金属盖的粘接，织物粘接及印刷助剂等。

1) 木材热压用血朊胶黏剂配方例（质量份）　血粉 (90%可溶) 100，水 170，氨水（相对密度 0.9）4，消石灰 3。

2) 木材热粘或冷压用血朊胶黏剂配方例（质量份）　血粉 (90%可溶) 100，水 170，氨水（相对密度 0.9）5.5，多聚甲醛 15。

制备方法：将血粉浸泡在水中 1～2 h，充分搅拌，慢慢加入碱液等组分，混合均匀即得。

1.2.4　虫胶

1) 组成　虫胶胶黏剂是由虫胶、溶剂等组成。可制成热熔胶膏使用；如用乙醇、杂酚等作溶剂，可制成溶剂性胶。

虫胶又称紫胶，是虫胶树上紫胶虫分泌液的凝结干燥产物，主要成分为光酮酸酯。外观为紫红色片状，精制后为黄



色或浅棕色。溶于乙醇和碱溶液，微溶于酯和烃类溶剂。

2）性能　虫胶胶黏剂的耐水性、耐油脂性良好，电绝缘性能优良，粘接强度中等。此胶韧性差，可添加其他树脂予以改善。该胶黏剂成本高，逐渐为合成胶黏剂所取代。

3）应用及配方例　可用于孔隙材料、金属、陶瓷、软木和云母等材料的粘接。多用于火柴头的粘接。

虫胶胶黏剂的配方例（表 5.5-7）

表 5.5-7　虫胶胶黏剂的配方及性能

组分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
棕色虫胶片	50			
橙色虫胶片		50	50	50
杂酚油	5	5	5	
氨水		0.5	0.5	
松节油		2		
萜品醇				2
胶接强度/MPa	24	27	33	31

1.3　无机胶黏剂

以无机化合物为基料配制而成的胶黏剂统称为无机胶黏剂。按基料的主要化学组分分类，无机胶黏剂可分为硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐、硫酸盐、氧化物等。按固化方式可分为气干型、水固型、反应型、热熔型等。

无机胶黏剂具有极为优异的耐高、低温性能，可在 -183～2 900℃范围内使用。在套接、槽接时粘接强度高，硬度大。无机胶黏剂还具有不燃烧、耐久性好、耐油性优良、可以室温固化、收缩率小、原料易得、价格低廉、使用方便等优点。

无机胶黏剂广泛用于粘接金属、玻璃、陶瓷、石料等，特别适于要求耐高、低温，高强度又能套接、槽接制件的粘接。

无机胶黏剂的缺点在于：抗水性和耐酸碱性差、脆性大、不耐冲击，平面对接、搭接时粘接强度较低，抗老化性能不够理想等。

1.3.1　气干型无机胶黏剂

气干型无机胶黏剂是指胶黏剂的水分或其他溶剂在空气中挥发、干燥而固化的一类胶黏剂，典型的代表是俗称水玻璃的硅酸钠胶黏剂。硅酸钠是由纯净的石英砂与纯碱或硫化钠加热熔融制备的，其分子式一般表示为 $Na_2O \cdot nSiO_2$。商品水玻璃是无色、无臭的黏稠液体，pH 值在 11～13 之间，能与水互溶。

硅酸钠胶黏剂制备简单、使用方便。此胶耐温性好，耐霉菌生长和细菌侵蚀。干燥后胶层较脆，对水敏感，涂胶前若在基材上施加铝盐可改进其耐水性。硅酸钠胶黏剂呈碱性，易污染被粘物。

硅酸钠胶黏剂广泛用于纸制品、包装材料、建筑材料的粘接。不同的用途需选用不同 SiO_2/Na_2O 比的水玻璃（表 5.5-8）。

（1）通用型硅酸盐胶粘剂配方例（质量份）　硅酸钠（35%～45%）75～85，硫酸镁 1～4，尿素 2～10，白土 0～8，糖 0.5～3，重铬酸钠 0.1～1，水 100。

性能及用途：此胶具有优良的耐热性和阻燃性，但耐水性较差。适用于金属箔、壁板、纸盒、纸管、胶合板及包装材料的粘接。

表 5.5-8　硅酸钠组成与胶黏剂用途的关系

Na_2O/%	SiO_2/%	SiO_2/Na_2O(质量比)	用途
10.1	31.9	2.9	金属箔、壁板、地坪、包装材料
8.9	28.7	3.2	纸盒、纸管、地坪
9.2	29.5	3.2	纸盒、胶合板
8.3	28.2	3.4	纸盒
6.7	25.3	3.7	特殊粘接用

（2）改进型硅酸盐胶粘剂配方例（质量份）　硅酸钠 100，石棉水泥 59，氧化亚铅 4.2，松香 2.6，甘油 2.6。

性能及用途：此胶具有较好的耐水性，适用于多孔材料的粘接。

1.3.2　水固型无机胶黏剂

水固型无机胶黏剂是遇水就可化合而固化的一类胶黏剂，包括硅酸盐水泥、氧镁水泥、石膏等，广泛用于建筑行业。

1）硅酸盐水泥　是由 4:1（质量份）的石灰岩和黏土在回转炉中煅烧，并加入少量石膏磨碎而得。硅酸盐水泥中如加入 10%～20%的聚醋酸乙烯乳液，可改进其黏合性，提高拉伸强度、耐磨性和耐化学性。

2）氧镁水泥　氧镁水泥是 $MgCl_2$ 与 MgO 形成 $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ 的凝胶，固化速度快，2～3 h 可初步硬化，最终强度可达 70～90 MPa。用途广泛，可粘接木、竹、玻璃、石料等。还可掺合铜粉、石英粉、白陶土、木屑等填料。

3）石膏胶泥　石膏粉与水混合，得到石膏胶泥。石膏胶黏剂强度不高，但固化快、无毒、使用方便，主要用作建筑墙壁、装饰及填缝材料，医学绷带粘合剂。

4）铁胶泥　是铁粉和氯化铵、氯化钠组成的凝胶，黏合时生成结晶而固化。可加入石灰、砂子、石英粉或煤渣等填料。主要用于汽车散热器箱盖和铁管等的粘接。

配方 1：铁粉 62%，NH_4Cl 1%，水 37%。

配方 2：铁粉 4 份，生石灰 3 份，煤渣 7 份，砂子 4 份，$MgCl_2$ 1 份。

5）氧化铅胶泥　氧化铅胶泥是将氧化铅在甘油中混炼制得。例如，将 2～3 份氧化铅浸润在少量水中再与 1 份甘油混合，经 24 h 即可固化。加入硅砂可提高其耐酸性能。氧化铅胶泥主要用于玻璃、陶瓷的粘接。

1.3.3　热熔型无机胶黏剂

热熔型无机胶黏剂是指黏料受热到一定温度后开始熔融并浸润被粘材质，冷却后重新固化达到粘接的一类胶黏剂。常用的有焊锡、银焊料等低熔点金属和熔接玻璃等。

1）熔接玻璃　熔接玻璃是以硼酸盐为基础的金属氧化物，广泛用于真空技术中玻璃、陶瓷、金属的密封。

2）熔接金属　有熔点为 450℃以下的焊锡（Pb-Sn 系列）和熔点在 450℃以上的银焊料（Ag-Cu-Zn-Cd-Sn）两种。可用于玻璃和陶瓷、金属与金属的粘接。

3）粘接陶瓷　陶瓷胶黏剂是由单组分的金属氧化物组成，如氧化锆、氧化铝等陶瓷胶黏剂，可用于粘接陶瓷、石墨、石英及金属等。

4）硫黄胶泥　硫黄熔融后具有很好的粘接性，加入炭黑、硅砂粉可减少热膨胀性，加入聚硫橡胶等多硫化合物可提高耐冲击性。使用温度小于 130℃，用于耐酸陶瓷、金属的黏合。

1.3.4　反应型无机胶黏剂

反应型无机胶黏剂是指由胶料与水以外的物质加热时发



生化学反应而固化形成粘接的一类胶黏剂。固化温度可以是室温，也可以是300℃以下的中低温。固化时间随固化温度的高低而有所不同，从几小时到几十小时不等。

这类胶黏剂通常由粘接剂、固化剂、骨材、必要的固化促进剂、分散剂和颜料等配制而成。此类胶黏剂是无机胶黏剂中品种最多、成分最复杂的一类，主要包括硅酸盐类、磷酸盐类、胶体二氧化硅、胶体氧化铝、硅酸烷酯、齿科胶泥、碱性盐类、密陀僧胶泥等。

此类胶黏剂显著的特点是粘接强度高、耐热性好（可耐800℃以上的高温）、耐水性好、操作性好等。

（1）硅酸盐类胶黏剂

硅酸盐类胶黏剂是硅酸盐为基料，按实际需要加入适当的固化剂和填料配制而成。其主要组成见表5.5-9。硅酸盐胶黏剂的粘接性能：钠盐＞钾盐＞锂盐。而耐水性能则为：锂盐＞钾盐＞钠盐。

表5.5-9　硅酸盐类胶黏剂及其固化剂

硅酸盐	分子式	固化剂
硅酸锂	$Li_2 \cdot nSiO_2$	金属粉末　Zn
		金属氧化物　ZnO、MgO、CaO、SrO、Al_2O_3
		金属氢氧化物　$Mg(OH)_2$、$Ca(OH)_2$、$Al(OH)_3$
硅酸钠	$Na_2O \cdot nSiO_2$	硅氟化物　Na_2SiF_6、K_2SiF_6
		硅化物　$CaO \cdot SiO \cdot FeSi$、$Al_2O_3 \cdot SiO_2$
		磷酸盐　$AlPO_4$、$Al(H_2PO_4)_3$、$Mg(H_2PO_4)_2$、$Al(PO_3)_3$
硅酸钾	$K_2O \cdot nSiO_2$	无机酸　H_3PO_4、H_3BO_4
		硼酸盐　KBO_2、CaB_4O_7
硅酸季铵盐	$(H_4N)_2O \cdot nSiO_2$	有机化合物　乙二醛等

配方1：将320目的石英粉（固化剂）3份预先在700～800℃下脱水1 h，与320目的氧化锆（填料）2份混匀，加入1.38 g/cm³的中性水玻璃（黏料）100份，调和均匀即得一种硅酸盐胶黏剂。

性能及应用：用于金属的轴套的粘接以及玻璃、陶瓷耐火材料和保温材料等制品的粘接。粘接陶瓷制品时的拉伸强度可达1.96～2.94 MPa。

配方2：将硅酸钠溶于水配成1.38 g/cm³的水玻璃100份，加入氟硅酸钠（固化剂）2份、填料5份，搅拌均匀，得到水玻璃胶黏剂。

性能及应用：用于陶瓷、玻璃等的粘接。

配方3：硅酸钠58份，水6～8份，硼酸2.4份，Al_2O_3 15份，ZnO 3.3份，MgO 3.3份，苦土10份，石棉2.5份，TiO_2 2.5份，$Al(OH)_3$ 0.125份。

性能及应用：在200℃下脱水固化，粘接强度为2 MPa，最高使用温度为700℃。耐酸、耐热、耐溶剂、密封性能较好。用于高低温密封，陶瓷、玻璃等的粘接。

（2）磷酸盐类胶黏剂

磷酸盐胶黏剂是以浓缩磷酸为基料的一类胶黏剂，主要有硅酸盐-磷酸、酸式磷酸盐、氧化物-磷酸盐等品种。其主要组成见表5.5-10。可用于粘接金属、陶瓷和玻璃等材质。与硅酸盐相比耐水性更好、固化收缩率更小、高温强度较大、可在较低的温度下固化。其中，氧化铜-磷酸盐胶黏剂是开发最早应用最广的无机胶黏剂之一，主要用于耐高温材料的粘接。添加一些高熔点的氧化物如氧化铝、氧化锆等，可耐1 300～1 400℃的高温，这是其他任何有机胶黏剂所无法达到的。

表5.5-10　磷酸盐类胶粘剂及其固化剂

硅酸盐①	固化剂
正磷酸盐	金属氧化物：ZnO、MgO、CaO、Al_2O_3、Fe_2O_3、CuO、TiO_2、ZrO_2 金属氢氧化物：$Mg(OH)_2$、$Ca(OH)_2$、$Zn(OH)_2$、$Al(OH)_3$
焦磷酸盐	硅酸镁
三亚磷酸盐	硼酸铝
聚偏亚磷酸盐	金属盐类：$AlCl_3$、$ZnSO_4$、$MgCO_3$、$Zn(CH_3COO)_2$

① 磷酸盐：指铝、镁、钙、铜、锌等金属的各式磷酸盐。

粘接性能：铝盐＞镁盐＞钙盐＞铜盐＞锌盐；

耐水性能：钙盐、锌盐＞镁盐＞铝盐；

粘接强度：铝盐＞镁盐＞钙盐。

（3）硅酸盐-磷酸胶黏剂

配方：磷酸铝100，磷酸100，硅酸铝200，水150。

配制：将磷酸铝、硅酸铝混匀，在1 100～1 150℃高温下灼烧1 h，然后研磨、过筛（325目）。施工时与磷酸和水混合均匀。

性能及应用：能承受1 200～1 300℃高温和－70℃低温，具有较好的耐水、耐湿及电气绝缘性能，但耐酸碱性较差。用于金属套接胶接。

（4）氧化铜-磷酸盐胶黏剂

配方1：磷酸37.7～56.6份，氢氧化铝2～2.8份，氧化铜（325目）100份。

应用：用于金属、陶瓷及胶木等材料的胶接。

配方2：磷酸17份，氧化铜（325目）35～60份，氢氧化铝1份，钨酸钠1.7～3份，氧化锆0.3～0.6份。

性能及应用：使用温度可达1 000℃以上，胶的强度高。用于车刀、模具及金属材料的粘接。

2　橡胶胶黏剂

橡胶胶黏剂是一类以氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、硅橡胶（本书在有机硅胶黏剂章节中介绍）、聚硫橡胶等合成橡胶或天然橡胶（本书在天然胶黏剂章节中介绍）为基料配制而成的胶黏剂。它具有优良的弹性、良好的黏着力和工艺性，适合于柔软的或热膨胀系数相差悬殊的材料，如橡胶与橡胶、橡胶与金属、塑料、织物、皮革、木材等之间的粘接。广泛用于飞机和汽车制造、建筑、轻工、橡胶制品加工等行业。

橡胶胶黏剂的种类可分为结构型橡胶胶黏剂和非结构型橡胶胶黏剂两大类。结构型橡胶胶黏剂包括溶剂型和胶膜胶带型，多为橡胶与树脂的复合体系，如丁腈-酚醛、丁腈-环氧、氯丁-酚醛、聚硫-环氧等。非结构型橡胶胶黏剂多为橡胶单用体系，包括溶剂型、胶膜胶带型和水乳型等，其中以溶剂型胶液为主，约占75%。溶剂型橡胶胶黏剂又可分为非硫化型和硫化型两种。非硫化型橡胶胶液是将生橡胶塑炼后直接溶于有机溶剂而得。特点是价廉，但胶接强度较差。生橡胶塑炼后加入硫化剂、硫化促进剂、补强剂、增黏剂、抗氧剂等配合剂，再混炼后溶于有机溶剂制成硫化型橡胶胶液，性能较前者好，因而最为常用。

2.1　氯丁橡胶胶黏剂

2.1.1　组成与结构

氯丁橡胶胶黏剂是由氯丁橡胶为基料配制而成的胶黏剂，其他主要添加剂有金属氧化物、防老剂、溶剂，根据不同用途还可加入硫化剂、固化剂、树脂、填料等组分。氯丁

橡胶胶黏剂有溶剂型、乳液型和无溶剂液体型等品种。乳液型氯丁胶黏剂以水为介质，无毒不燃，安全无害，价格低廉，但需要提高其干燥速度和初黏力。目前仍以溶剂型氯丁橡胶胶黏剂用量最大，其基本配方见表 5.5-11。

表 5.5-11 溶剂型氯丁橡胶胶黏剂基本组成 份

组份	基本配方	耐热配方
氯丁橡胶	100	100
氧化镁	4~8	4~8
氧化锌	5~10	5~10
防老剂 D	2	2
填料	50~100	
增黏剂		叔丁基苯酚树脂 45，氧化镁 4，水 1
溶剂	适量	适量

1）氯丁橡胶　氯丁橡胶是由氯代丁二烯经乳液聚合制得

$$n\mathrm{CH_2{=}CH{-}\overset{Cl}{\overset{|}{C}}{=}CH_2} \longrightarrow \left[\mathrm{CH_2{=}CH{-}\overset{Cl}{\overset{|}{C}}{-}CH_2}\right]_n$$

由于聚合物分子链上有 80% 以上结构规整的 1，4-反式结构和大量极性较大的氯原子，因而氯丁橡胶是一种高结晶性聚合物，在 -35~32℃之间放置就能结晶，0℃结晶最快。因此，即使未硫化的氯丁橡胶在室温下也具有较高的内聚强度和良好的粘接性能，是制作胶黏剂的理想材料。

2）金属氧化物　金属氧化物是氯丁橡胶胶黏剂必需组分，用以吸收氯丁橡胶老化过程中分解出来的微量氯化氢，同时在常温下起缓慢硫化的作用。常用的有轻质氧化镁和橡胶专用型氧化锌两类。

3）防老剂　氯丁橡胶含有不饱和双键，为防止橡胶本身及胶液的老化，需加入防老剂。考虑胶层变色和污染时可选用防老剂 4010、6242、2246 等品种，否则可选用防老剂 A、防老剂 D 等。

4）溶剂　溶剂对氯丁橡胶胶黏剂的性能影响很大，胶黏剂的黏度、干燥速度、初黏力、黏性保持时间、防冻性、工艺性、粘接强度、阻燃性、毒害性、污染性、安全性、储存稳定性、经济性等都与溶剂的性质密切相关。氯丁橡胶易溶于甲苯、氯代烃和丁酮等溶剂，不溶于脂肪烃、乙醇和丙酮。在醋酸乙酯等酯类溶剂中溶解度较小，可以采用混合溶剂提高溶解度，如 1:1:1 的甲苯、醋酸乙酯、120 号汽油组成的混合物。结晶型氯丁橡胶最理想的溶剂是甲苯。常以最终胶液的固含量在 20%~30% 范围内加入溶剂量。

5）填料　填料具有补强和调节胶液黏度的作用，还可降低成本。常用的填料有碳酸钙、陶土、炭黑等。

6）硫化剂　使氯丁橡胶分子发生交联，提高胶黏剂的耐热性。常用的硫化剂有二苯基硫脲（促进剂 C）、氧化铅等。其中以促进剂 C 效果最好，胶液稳定性好。通常是在胶液使用前加入。

7）固化剂　在胶液中加入异氰酸酯类交联剂，可以提高耐热性，提高与金属的粘接力，形成牢固的化学键。常用的交联剂是 20% 的三苯基甲烷三异氰酸酯的二氯甲烷溶液，用量为 10%~15%。其缺点是异氰酸酯易与水反应，使胶液形成凝胶。

8）增黏剂　增黏剂是溶剂型氯丁胶黏剂的重要成分，可有效地提高胶黏剂的内聚强度、黏着性、耐热性、耐水性和耐老化性，并能延长黏着保持时间，消除胶液的触变性。常用的增黏树脂有热反应性烷基酚醛树脂、石油树脂、萜烯酚醛树脂、萜烯树脂、松香改性酚醛树脂、古马隆树脂、松香酯、聚 α-甲基苯乙烯等，其中以对叔丁基苯酚甲醛树脂效果最好。

2.1.2 性能与改性

溶剂型氯丁橡胶胶黏剂是实用性很强的胶黏剂，广泛应用于工业生产和日常生活，在制鞋、家具、建筑、汽车等行业用量很大。其主要性能特点如下。

1）粘接强度高　氯丁橡胶结晶度高，内聚强度大。

2）初粘力大　氯丁橡胶胶黏剂涂布晾置叠合后，便能瞬时结晶，加上增黏树脂的作用，胶黏剂表现出很大的初始粘接力。

3）胶层柔韧，弹性好，耐冲击与震动性能好。

4）耐油、耐水、耐化学药品性良好。

5）具有优良的耐光性、抗臭氧性、耐大气老化性、阻燃性等。

6）用途广泛：对金属和非金属材料都有较好的粘接性，尤其是对不同材料间相互粘接性能，比其他橡胶型胶黏剂更优越。

7）使用方便：涂胶晾置后，一经接触，立即黏合，无须长时间加压，可在室温下固化。

8）耐热性较差，耐寒性不佳。

9）多数溶剂型氯丁胶黏剂都有一定的毒性和污染性。

氯丁橡胶胶黏剂综合性能优异，用途广泛。目前，仍以溶剂型氯丁胶黏剂占主导地位，其主要缺点是剥离强度较低、耐热温度不高、干燥速度较慢、黏性保持期较短、低温凝胶、胶液易分层与变色、溶剂的污染与危害等。对氯丁胶黏剂的改性研究一直备受人们关注，主要集中在以下几个方面：一是对溶剂型氯丁胶黏剂的配方进行优化，二是用甲基丙烯酸甲酯对氯丁橡胶进行接枝改性，以提高其粘接性能，三是研究水基型氯丁橡胶胶黏剂。

提高剥离强度：在配方中加入一定量的叔丁基苯酚甲醛树脂（2402 树脂），能够有效地提高胶黏剂的剥离强度。一般以氯丁橡胶 100 份加入 40~50 份 2402 树脂效果最好。此外，对氯丁橡胶进行炼胶，适当降低其相对分子量，可降低胶液黏度，提高湿润性，提高剥离强度。

提高干燥速度：溶剂是影响干燥速度的主要因素。甲苯是氯丁橡胶胶黏剂优良的溶剂，但其沸点高、挥发速度慢而影响胶黏剂的干燥速度。配合一些低沸点溶剂，如丙酮、丁酮、环己烷、醋酸乙酯、二氯甲烷、二氯乙烷、正己烷、6 号溶剂汽油等可提高胶黏剂的干燥速度。此外，适当提高轻质氧化镁用量也可加快胶液干燥速度，一般用 8~10 份，最高可达 20 份。

提高胶液稳定性：氧化镁、2402 树脂组分可能引起分层和沉淀。将他们进行充分的预反应生成螯合物，可避免沉淀。使用混合溶剂的比例不适当，也会引起分层，应注意甲苯的比例。

提高胶层耐热性：一般氯丁胶黏剂的耐热温度约为 80℃，如果需要提高耐热性，可采取如下措施：加热加压硫化，140℃保持 30 min，耐热温度可达 150℃。加入胶液总量 5%~10% 的列克纳，室温下固化，可将使用温度提高到 120℃。加入胶液总量的 1%~3% 的硅烷偶联剂（WD-50



或 KH－550)，耐热性可明显提高。

接枝改性氯丁胶黏剂：普通氯丁胶黏剂对人造革、合成革、橡塑材料、软 PVC 等制品的粘接强度不高，而且不耐久、易开胶。以甲基丙烯酸甲酯以及其他功能性单体（如丙烯酸、丙烯腈等），在溶剂中与氯丁橡胶进行接枝共聚，再加入防老剂和增黏树脂等配制的接枝型氯丁胶黏剂，可提高对上述材料的粘接力，特别适宜于对聚氯乙烯的粘接。目前此类胶黏剂是国内外冷粘鞋最理想的胶黏剂。

乳液型氯丁胶黏剂：为消除溶剂型氯丁型胶黏剂对环境的污染和人体健康的危害，乳液型氯丁胶黏剂是目前发展的方向。随着对乳液型氯丁胶黏剂研究的不断深人，产品品种不断增加，已有凝胶型、阳离子型、阴离子型、羧基非离子型等多种类型的产品，能部分替代溶剂型氯丁胶黏剂，应用于制鞋、家具、建筑装修、汽车制造等多个领域。乳液型氯丁胶黏剂的优点是：成膜性良好，胶膜柔韧，耐冲击振动；对极性被粘物粘接性好、粘接强度高；耐臭氧性、耐氧化性、耐油性良好；无毒，不污染环境，不危害健康；不燃，无火灾和爆炸危险；使用方便、安全，可湿法粘接。

但乳液型氯丁胶黏剂也存在一些缺点，如干燥速度慢，黏性保持期短；冻结温度高，耐寒性较差；对金属有一定的腐蚀作用；贮存稳定性较差，易变色，长期贮存或高温下会放出氯化氢等。随着对乳液型氯丁胶黏剂研究不断的深人，产品的初粘性、成膜性、耐热性、干燥性、流变性以及贮存稳定性都在不断地得到改进和提高。

2.1.3　应用及配方

氯丁橡胶胶黏剂适于天然橡胶、钢、铝、塑料和布等材料的粘接。广泛地应用于制鞋、汽车制造、飞机制造、建筑、造船、电子、轻工等工业。表 5.5-12～表 5.5-17 给出了一些氯丁橡胶胶黏剂的配方。

表 5.5-12　多用强力胶

组 成	质量份	组 成	质量份
氯丁橡胶（快速结晶型）	80	氯丁橡胶（中等结晶型）	20
轻质氧化镁	6	2402 树脂	35
C_9 石油树脂	10	萜烯树脂	5
防老剂 264	0.5	非水催化剂	0.3
甲苯	200	环已烷	20
6# 溶剂汽油	240	二氯甲烷	50
醋酸乙酯	10		

表 5.5-13　普通鞋用胶

组成	质量份	组 成	质量份
氯丁橡胶（快速结晶型）	80	氯丁橡胶（中等结晶型）	20
萜烯树脂	2	轻质氧化镁	4
2402 树脂	8	210 树脂	5
甲苯	320	120# 溶剂汽油	120
6# 溶剂汽油	100		

表 5.5-14　建筑用氯丁胶黏剂

组 成	质量份	组 成	质量份
氯丁橡胶（快速结晶型）	30	氯丁橡胶（中等结晶型）	70
叔丁酚醛树脂	50	轻质氧化镁	8
活性氧化锌	3	防老剂	2
甲苯	220	正已烷	154
醋酸乙酯	66		

表 5.5-15　XY－401 胶液

组 成	质量份	组 成	质量份
氯丁橡胶（CR2323）	100	2402 酚醛树脂	100
氧化锌	5	氧化镁	8
促进剂 D	1	促进剂 TMTD	1
硫磺	0.5	醋酸乙酯	300
120# 汽油	150		

注：用于橡胶、皮革、织物、木材、混凝土等自身或其与金属、塑料、玻璃等的粘接，使用温度－30～70℃。

表 5.5-16　XY－403 胶液

甲 组 成		乙 组 成	
组 成	质量份	组 成	质量份
氯丁橡胶（CR2442）	100	丁腈橡胶（NBR2707）	10
防老剂 D	1	氧化锌	5
混气炭黑	35	氧化镁	4
醋酸乙酯	264	乙酰硫脲	17
120# 汽油	176	醋酸乙酯	74.3

注：可粘接橡胶、织物等，主要用于氨水胶囊、排灌胶管、胶命雨衣等粘接与修补。

表 5.5-17　乳液型氯丁胶黏剂

组成	质量份	组成	质量份
氯丁胶乳（635）	100	表面活性剂	适量
防老剂	2	氧化锌	15
松香酸酯	75		

注：用于 PVC 地板、瓷砖与基材的粘接。

2.2　丁腈橡胶胶黏剂

2.2.1　组成与结构

丁腈橡胶胶黏剂是以丁腈橡胶为基料，与硫化剂、促进剂、填料、增强树脂、溶剂、防老剂等组分配制而成的胶黏剂（基本组成见表 5.5-18)。丁腈橡胶胶黏剂有溶剂型和乳液型两类。

表 5.5-18　丁腈橡胶胶黏剂的基本组成　份

组　分	配　方		
	1（一般丁腈胶）	2（丁腈-18）	3（丁腈-26 或 40）
丁腈橡胶	100	100	100
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	0.5	1.5	1.5
硫黄	2	2	1.5
促进剂 M 或 DM	1	1.5	0.8
没食子酸丙酯	1		
炭黑		50	45

丁腈橡胶是丁二烯与丙烯腈乳液共聚的产物。丁腈橡胶的性能受丙烯腈含量的影响，随着丙烯腈含量增加，丁腈橡胶的拉伸强度、耐热性、耐油性、气密性、硬度都会提高；但弹性和耐寒性降低。国产丁腈橡胶产品主要有丁腈-18、丁腈-26 和丁腈-40 三种型号。胶黏剂用丁腈橡胶的丙烯腈含量较高。

增强树脂：丁腈橡胶结晶性差，内聚力小，纯丁腈橡胶



作为胶黏剂是不适宜的。通常加入一些与丁腈橡胶相容性优良的树脂如环氧树脂、酚醛树脂、聚氯乙烯树脂、氯化橡胶、松香胶或香豆酮树脂等，以提高胶黏剂的粘接强度。用量一般为橡胶的 30%～100%，过多会降低胶膜弹性，过少则改性不明显。

填料：填料可以提高胶黏剂的性能、降低成本，如炭黑、二氧化锌和二氧化钛等。

硫化剂及促进剂：硫化剂使橡胶分子产生交联，提高胶黏剂的耐热等性能。常用的硫化剂有硫黄、秋兰姆、二氧化硫、二异丙苯过氧化物等。为加速硫化速度，常需配合促进剂，如硫化剂二硫化二苯基噻唑。如使用超促进剂 MC（环己胺与二硫化碳的反应物）、乙基苯基二硫化代氨基甲酸锌等，可制得在室温下硫化的双组分耐油丁腈橡胶胶黏剂。

防老剂：用于防止胶黏剂受空气中氧、紫外线和热作用而老化，常用没食子酸丙酯作防老剂。

增塑剂：为提高丁腈橡胶胶黏剂的耐寒性和工艺性，需要加入增塑剂或软化剂。常用的有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三苯酯、液体丁腈橡胶、煤焦油、古马龙树脂等，用量一般为橡胶的 5%～20%。

溶剂：常用的溶剂有丙酮、丁酮、甲基异丁酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯、氯苯等或它们的混合物，选择溶剂时需综合考虑其溶解性、相容性、干燥速度以及溶剂毒性等因素。溶剂的用量以配制固含量为 15%～30%的胶液计算。

2.2.2 性能与改性

丁腈橡胶为灰白色至浅黄色块状弹性体，相对密度 0.95～1.0。具有优异的耐油性、优良的耐热、耐磨、耐老化和耐化学介质性和气密性。耐热性优于丁苯橡胶和氯丁橡胶，可在 120℃长期工作。气密性仅次于丁基橡胶。丁腈橡胶的性能与丙烯腈含量密切相关，随着丙烯腈含量增加，丁腈橡胶的粘接强度、拉伸强度、耐热性、耐油性、气密性、硬度提高，但弹性和耐寒性降低。

丁腈橡胶胶黏剂的主要缺点是：初粘力不够大，单组分胶需加压、加温固化；耐寒性、耐臭氧性、电绝缘性较差；在光和热的长期作用下容易变色。

共聚改性：在丁腈橡胶共聚体系中，可加入其他单体如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸等进行共聚改性。例如用丙烯酸共聚改性可制备羧基丁腈胶乳，进一步增加胶的极性和粘接性能；用甲基丙烯酸甲酯共聚改性的丁腈橡胶可以配制高强度结构胶黏剂。

共混改性：用线型酚醛树脂或环氧树脂改性后的丁腈橡胶可作为结构胶黏剂使用。酚醛树脂改性的丁腈橡胶胶黏剂，可用于汽车刹车片、离合器和金属构件的胶接。再进一步用有机硅改性可提高耐热老化性，可在 300℃下长期使用。环氧树脂改性的丁腈橡胶胶粘剂可用于金属材料的粘接、无孔金属蜂窝结构材料的制造和胶接等。

丁腈胶乳胶黏剂：胶乳型胶黏剂可以避免溶剂的毒害性和安全问题，其主要的缺点是干燥缓慢、胶接强度较低。常选用具有较好的粘接性能的羧基丁腈胶乳，在配胶时再添加松香、酚醛树脂、间苯二酚甲醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、氯化橡胶、酪素等可进一步改善性能。用于织物、纸张、塑料薄膜等的粘接和浸渍。

2.2.3 应用及配方

丁腈橡胶胶黏剂主要用于丁腈橡胶布、皮革与金属的粘接，尼龙织物、帆布与铝镁合金的粘接以及金属自身的粘接。

CH－501 胶配方（质量份）

组分	质量份
丁腈橡胶（NBR2717）	100
过氯乙烯树脂	50
溶剂（醋酸乙酯:醋酸丁酯＝9:1）	660～680

用途：适用于软 PVC 人造革和丁腈橡胶制品的粘接。

JX-7 胶黏剂配方（质量份）

组分	质量份
丁腈混炼胶醋酸乙酯溶液	100
间苯二酚甲醛树脂乙醇溶液	10
E-44 环氧树脂醋酸乙酯溶液	5

用途：用于丁腈橡胶制品、尼龙、玻璃钢、有机玻璃、铝合金等的粘接。

JX-8 胶黏剂配方（质量份）

甲组分：		乙组分：	
丁腈橡胶（NBR3604）	100	间苯二酚甲醛树脂	75
氧化锌	5	乙醇	适量
促进剂 TMTD	4		
气相白炭黑	12.5		
醋酸乙酯	适量		

用途：适用于棉帆布、有机玻璃、铝合金等粘接。

2.3 丁苯橡胶胶黏剂

2.3.1 组成及结构

丁苯橡胶胶黏剂由丁苯橡胶、溶剂、配合剂及交联剂组成。可分为橡胶与金属粘接用胶和织物与金属粘接用胶两类。

丁苯橡胶：由丁二烯与苯乙烯在引发剂的作用下经乳液或溶液聚合而得。

丁苯橡胶合成有冷法乳液聚合和热法乳液聚合两种，方法基本相似，只是在聚合温度上不同。一个是在较低的温度（5～8℃）下聚合，另一个是在 50℃下聚合。所得橡胶的分子结构和性能有差异。冷聚法分子量分布较窄，反式 1，4 结构含量高（高达 76%），支化程度中等，凝胶含量极少。热聚法支化物量大，凝胶含量较多，分子量分布宽。综合物性以冷聚法为优。

溶剂：苯、甲苯、二甲苯、环己酮等。

配合剂：包括促进剂、硫磺、炭黑、氧化物填料、硬脂酸、防老剂、消石灰、五氧化二磷等。

交联剂：若在胶液中加入多异氰酸酯作交联剂，可大幅度提高胶黏剂的粘接性能。

增黏剂：氢化松香树脂、石油树脂、烷基酚醛树脂等。

2.3.2 性能与改性

丁苯橡胶具有优良的耐磨、耐热、耐老化性能，柔韧性和耐寒性较好，能耐冲击振动。耐氧化、耐老化性优于天然橡胶胶黏剂，耐水性优良，价格低廉。但丁苯橡胶分子极性小，黏性差，耐油性及耐臭氧性较差。应用不及氯丁胶黏剂和丁腈胶黏剂广泛。

丁苯橡胶价廉，性能优于天然橡胶。但作为胶黏剂存在着黏附性、初黏力较差，胶接强度不高等缺点。可通过下述几种改性途径来提高初黏力和粘接强度，同时改进耐热性、胶液的贮存稳定性，加快干燥时间等。

丁苯橡胶结构改性：增大苯乙烯的含量，可提高初黏力；在丁苯橡胶分子上引入羧基，使橡胶分子极性增加，胶黏力可得到提高。

胶黏剂配方改性：使用多异氰酸酯类交联剂（如二苯基甲烷二异氰酸酯），可较大地提高胶接强度。

配合使用羧甲基纤维素、有机硅、热固性酚醛树脂、聚



醋酸乙烯酯乳液、酪素、沥青、松香脂等增黏剂可提高丁苯橡胶胶黏剂的粘接性能，有的增黏剂同时还能提高耐水性。

2.3.3 应用及配方

溶剂型丁苯橡胶胶黏剂可用于聚氨酯、聚苯乙烯等泡沫塑料本身胶接及其与胶合板、波纹板及金属板的胶接；可用于制作玻璃纸、聚氯乙烯、聚丙烯膜的压敏胶带；可用于纸、纸板、织物、木材板条、地板及地砖等基材的粘接，详见表5.5-19、表5.5-20。

表5.5-19 织物与金属胶接用丁苯橡胶胶黏剂

组成	质量份	组成	质量份
SBR-1006	100	二聚松香季戊四醇酯	33
松香树脂	33	聚合松香	85
氧化锌	10	抗氧剂	2
石油烃（沸点67～87℃）	414		

表5.5-20 瓷砖用丁苯橡胶胶黏剂

组成	质量份	组成	质量份
SBR-1018	18.6	SBR-1019	81.4
聚合松香	244	硬黏土	232
碳酸钙	151	抗氧剂	2.3
石油烃(沸点116～136℃)	414		

2.4 聚异丁烯橡胶胶黏剂

2.4.1 组成与结构

聚异丁烯橡胶胶黏剂是由聚异丁烯橡胶、溶剂及其他助剂组成。

聚异丁烯橡胶：由异丁烯单体，在三氟化硼或三氯化铝催化下，聚合而得。反应式为

$$nCH_2{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_3 \longrightarrow \left[\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2\right]_n$$

平均分子量（M_n）<1 000的聚异丁烯橡胶称低分子量聚异丁烯，M_n>1 000的称中高分子量聚异丁烯；M_n在500～1 000范围的低分子量聚异丁烯常用作黏料、增黏剂、填隙腻子及密封胶。M_n=1 000～10^6的用于橡胶制品及密封件等。

溶剂：常用120号汽油作溶剂。

其他添加剂：在聚异丁烯橡胶中加入石油沥青等，经混合可制成热熔胶。

2.4.2 性能及应用

聚异丁烯橡胶胶黏剂无色透明，具有良好的耐老化、耐氧化、耐寒、耐酸碱性，以及优良的电性能。由于分子结构中没有双键，也没有极性基团，因而其内聚强度，以及对极性材料的粘接能力都较差。但其自黏性好，对聚乙烯、聚丙烯、蜡纸等非极性难粘材料具有良好的粘接强度。

聚异丁烯橡胶胶黏剂有溶剂型胶、压敏胶和热熔胶等品种。适应于聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯薄膜、纸张及织物的粘接，还可用于聚乙烯、聚四氟乙烯等非极性材料的粘接。

2.5 丁基橡胶胶黏剂

2.5.1 组成与结构

丁基橡胶胶黏剂是由丁基橡胶、硫化剂、硫化促进剂、增黏剂、补强剂、稳定剂、溶剂等组成。

丁基橡胶：由异丁烯与少量异戊二烯或丁二烯（1.5～4.5%）在氯甲烷溶剂中，以三氯化铝为引发剂，在低温下共聚而成。丁基橡胶具有很高的弹性和良好的耐寒、耐油、耐老化、耐氧化等性能，透气性小，无臭、无味。

溶剂：常用的溶剂有正己烷、正庚烷、环己烷、溶剂汽油、石油醚、苯、甲苯等。通常使用混合溶剂。

硫化剂：常用的硫化剂有硫磺、氧化镁、氧化锌、二氧化铅和醌肟等。

硫化促进剂：以硫磺硫化丁基橡胶速度较慢，且需高温进行，为了提高硫化速度，常需加入硫化促进剂，如促进剂M、DM等，一般用量为0.5～5份。

增黏剂：丁基橡胶是高度饱和的碳氢聚合物，极性小，初粘力差，对极性材料的粘接性较差，需加入增黏剂，改善初粘力和粘接性。常用的增黏剂有萜烯树脂、萜烯酚醛树脂、叔丁酚醛树脂、石油树脂、改性松香树脂、聚异丁烯、烟片胶、古马龙树脂、多异氰酸酯、硅烷偶联剂等。

填料：填料可降低胶黏剂的成本，调节胶黏剂性能。常用的有具有补强效果的炭黑、白炭黑和陶土，增加初粘性和内聚强度的氧化锌，提高耐酸、耐化学药品性的云母粉、石墨粉和滑石粉，增加胶黏剂刚性的二氧化硅、氧化镁、轻质碳酸钙等，具有阻燃性的三氧化二锑、氢氧化铝、氢氧化镁等。

2.5.2 性能与改性

丁基橡胶为黄白色固体，具有初黏性，平均分子量为35×10^4～45×10^4，相对密度0.91～0.92，玻璃化温度-69～-60℃。丁基橡胶分子链的饱和度很高，耐臭氧、耐老化性、气密性、耐热性、耐降解性优异，防潮耐水性、电绝缘性、抗撕裂性优良，耐振动冲击、阻尼性很好，化学稳定性、耐酸碱及极性溶剂性能良好。硫化的丁基橡胶使用温度可达150～200℃。

丁基橡胶的缺点是强度低、弹性小，自黏性和互黏性都较差，对其他橡胶以及极性材料的胶接性差，与其他橡胶的相容性差。丁基橡胶的胶接性可通过卤化得到改善。

提高粘接性和耐热性：在脂肪烃中使丁基橡胶与氯或溴发生取代反应，制得氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶，可提高丁基橡胶的粘接性。氯或溴原子的取代反应发生在烯丙基位置上，不改变橡胶原有的不饱和度，还能增强双键的反应性。卤化后的丁基橡胶的硫化速度加快，极性增加，相容性变好，粘接性改善，耐热性提高。溴化丁基橡胶的粘接性、耐热性、硫化速度都优于氯化丁基橡胶。

丁基橡胶胶黏剂组分改性：在丁基橡胶胶黏剂胶液中加入适量的多异氰酸酯、补强剂、增黏树脂等，可大幅度提高胶黏剂的粘接性能。

2.5.3 应用及配方例

CH-201胶：用于聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯薄膜、纸张和织物等材料的自粘或与金属材料互粘。以下是其固含量为20%～30%的配方例（质量份）：

丁基橡胶	100	萜烯树脂	80
石油醚	420～720		

氯化丁基橡胶胶黏剂：用于橡胶、皮革、织物等的粘接。

组成	甲组分	乙组分
氯化丁基橡胶	100	100

对苯醌二肟		8
二氧化铅		8
氧化锌	5	5
硬脂酸	1	1
溶剂汽油	630~760	630~760

丁基胶乳胶黏剂：用于尼龙、涤纶等织物及其与塑料、橡胶等的粘接。

配方（质量份）：丁基胶乳 29.6、氧化锌 0.3、间苯二酚 2.4、甲醛溶液（37%）3.9、水 63.8。

2.6 聚硫橡胶胶黏剂

2.6.1 组成及结构

聚硫橡胶胶黏剂由聚硫橡胶、溶剂、固化剂、添加剂等组成。

聚硫橡胶是由四硫化钠与二氯单体反应生成的一种类似橡胶的多硫乙烯树脂，是介于合成橡胶与热塑性树脂之间的物质。用作胶黏剂的聚硫橡胶是一种低相对分子质量黏稠体，其相对分子质量为 800~3 000。

固化剂：常用的固化剂是二氧化铅、二氧化锰、氧化锌、过氧化异丙苯、对苯醌二肟、重铬酸盐以及异氰酸酯等。

补强剂：液态聚硫橡胶需用填料进行补强。补强剂既能提高产品的物性又可降低成本，还能使密封胶具有触变性。常用的填料有炭黑、触变性良好的二氧化硅、碳酸钙、白土、硅酸盐、锌钡白、硫酸钡、二氧化钛、硫化锌等。用量在 15%~50%。

增黏剂：常用的是酚醛树脂。但在二氧化锰硫化体系中不适用。

增塑剂：对于坚韧的生胶，常加入邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等作增塑剂，但在硫化后的产物中能被溶剂抽出。若采用二硫代苯并噻唑、秋兰姆作增塑剂等则无此缺点。

溶剂：可用三氯乙烷或三氯乙烯为溶剂。

添加剂：常用的填料有黏土、二氧化锰等。

2.6.2 性能与改性

聚硫橡胶胶黏剂具有良好的耐油、耐溶剂、耐水和气密性能，以及较好的黏附性。但粘接强度和电性能较差，主要用来制作密封剂。

为了提高聚硫橡胶胶黏剂的黏附能力，可在组分中加入二异氰酸酯以及其他橡胶或合成树脂，如氯丁橡胶、间苯二酚甲醛树脂、环氧树脂等。聚硫橡胶可与环氧树脂一道制备改性环氧结构胶黏剂，当两者混合时，聚硫橡胶末端的硫醇基可以和环氧基发生化学反应，聚硫橡胶参加到环氧树脂的固化网络中，赋予环氧固化物良好的柔韧性。在室温到 80℃ 范围内具有较高的剪切强度和剥离强度，耐化学介质和盐雾性好，户外大气老化后强度保持率好。在飞机制造工业和其他工业部门得到广泛的应用，可用于蜂窝与金属蒙皮或金属结构件的胶接。改性产物也是制造压敏胶黏剂的重要原料。

2.6.3 应用与配方

聚硫橡胶胶黏剂可用于织物与金属、橡胶、皮革等材料的粘接，也可用于制造密封胶和胶黏带等。用于飞机座舱盖以及金属板材铆接，螺栓连接结构的接缝和表面密封等。在大气中，-50~+130℃下的密封性良好。其典型配方见表 5.5-21。

聚硫橡胶密封腻子（表 5.5-22）可用于各种铆接缝的密封以及螺钉连接处外部的密封。对阳极化的铝合金剥离强度≥6 MPa，可在-55~130℃下工作。对阳极铝合金、氧化镁和镀锌钝化钢的零件不腐蚀。

表 5.5-21　聚硫橡胶胶黏剂的典型配方　　份

原料	配方 1	配方 2	配方 3
聚硫橡胶	350	500	500
氯丁橡胶	150	—	—
间苯二酚-甲醛树脂	500	500	—
松香	—	—	500
黏土	700	1 000	1 000
三氯乙烯	1 000	—	—
二氯乙烷	—	912	750

表 5.5-22　聚硫橡胶密封腻子配方　　份

原料	用量
XM-15 基膏（聚硫橡胶 77 份，炭黑 23 份）	100
9 号固化剂①	5~7
二苯胍	0.1~0.4

① 9 号固化剂配方为：MnO_2 100 份，邻苯二甲酸二丁酯 76 份，硬脂酸 0.42。

2.7 氯磺化聚乙烯胶黏剂

2.7.1 组成及结构

氯磺化聚乙烯胶粘剂是由氯磺化聚乙烯、固化剂、促进剂、填料、增塑剂、防老剂等组分组成。

1）基料　氯磺化聚乙烯是由高压聚乙烯在四氯化碳溶剂中用二氧化硫和氯气进行氯磺化而得。氯磺化聚乙烯是一种白色橡胶状物质，平均分子量为 20 000，分子中含硫量为 1.3%~1.7%，含氯量为 35%~38%。

2）固化剂　金属氧化物、有机酸盐、有机胺类、环氧树脂、硫醇类等都可与氯磺化聚乙烯分子中活性氯原子及氯磺酰基原子反应，它们都可作为固化剂使用。但研究和应用较多的还是前二类。金属氧化物主要包括氧化铅、氧化锌、氧化镁等。有机酸盐有硬脂酸锌、三价马来酸二铅盐和硬脂酸铅等。

3）促进剂　常用的有噻唑类，如促进剂 M、DM，秋兰姆类，如促进剂 TMTD、DPTT 等。氢化松香、松香及硬脂酸等有机酸也有促进作用，并能提高强度。

4）填料　主要品种有炭黑、白炭黑、碳酸钙、硫酸钡、钛白粉及陶土等。在不同硫化体系，填料作用有所不同。在金属氧化物硫化体系中，多数填料仅起填充作用，而在树脂及胺类硫化体系中则起补强作用。

5）防老剂　可添加少量防老剂 D 提高胶液耐老化性能。

6）增塑剂　可加入天然橡胶或丁腈橡胶，起到增塑和提高黏着性能的作用。

2.7.2 性能与改性

氯磺化聚乙烯分子中没有不饱和键，因此该胶具有优良的耐氧、耐臭氧、抗氧化剂及耐热老化性能；具有良好的耐低温性能，脆化温度达-62℃；耐弯曲、耐磨性和拉伸性能优良；耐水性能好，在沸水中长时间浸泡性能无明显变化；介电性能和耐油性优良，能耐稀硫酸和稀氢氧化钠溶液。

在胶液中加入多异氰酸酯或氯化橡胶，可进一步提高胶黏剂的粘接性能。



2.7.3　应用及配方

氯磺化聚乙烯胶黏剂对极性和非极性材料均具有良好的粘接力，其基本配方见表 5.5-23。适于除硅橡胶及氟橡胶以外的几乎所有的合成橡胶及天然橡胶的粘接，以及这些橡胶与金属的粘接。

表 5.5-23　国产氯磺化聚乙烯胶黏剂基本配方

组 分	配 方（质量份）		
	CSM2910	CSM4010	CSM3350/2300
氯磺化聚乙烯	100	100	100
松香	10	2	10
氧化铅	—	20	—
氧化镁	20	10	20
促进剂 DM	0.5	—	—
促进剂 M	—	1.5	—
秋兰姆	—	1.5	—
促进剂 MTD	0.75	—	0.75
防老剂 NBC	2	3	—
炭黑	—	3	—

3　环氧树脂胶黏剂

环氧树脂胶黏剂是以环氧树脂为基料的胶黏剂，它对各种金属和大多数非金属材料都有良好的粘接性能，有“万能胶”之称。环氧树脂胶黏剂具有良好的力学和电性能、使用温度范围广、固化收缩率低、无挥发物析出，在许多腐蚀性介质中稳定等特性。广泛应用于电子电气、光学仪器、汽车、飞机、船舶、轻工、建筑、木材加工和国防尖端技术等多个工业领域。

3.1　组成与结构

环氧树脂胶黏剂主要是由环氧树脂和固化剂两大组分组成，也可加入适当添加剂如增韧剂、填料、稀释剂等，以改善其性能、满足不同的需求。环氧树脂、固化剂、添加剂等的结构及性能以及环氧树脂的固化历程等因素都影响和决定着环氧树脂胶黏剂的最终使用性能。

3.1.1　环氧树脂

环氧树脂是泛指含有 2 个或 2 个以上环氧基，以脂肪族、脂环族或芳香族链段为主链的热塑性线性低聚物。分子结构中的环氧基、羟基等活性基团，可与多种类型的固化剂发生交联固化反应。固化前后，环氧树脂的结构与性能发生根本的变化，由线性结构转变为体型结构，性能由热塑性转变为热固性，优异的力学性能和实用价值也得以体现。

环氧树脂的种类非常多，按其化学结构和环氧基的结合方式大体上可分为缩水甘油醚类、缩水甘油酯类、缩水甘油胺类、脂肪族环氧化合物、脂环族环氧化合物等五大类。可用于制造胶站剂的主要是前三类，而其中又以双酚 A 型环氧树脂最为常用。

（1）缩水甘油醚类环氧树脂

缩水甘油醚类环氧树脂是由多元酚或多元醇与环氧氯丙烷缩聚而得。

1）双酚 A 型环氧树脂　双酚 A 型环氧树脂是由双酚 A 与环氧氯丙烷在氢氧化钠催化下缩聚而得

$$(n+2)\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2Cl+(n+1)HO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-OH+(n+2)Na(O)H\longrightarrow$$

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2\left[-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-\right]_n-O-C_6H_4-$$

$$-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}+(n+2)NaCl+(n+2)H_2O$$

式中 $n=0\sim19$，平均分子量为 300～7 000。根据其分子量的不同，分为低分子量（软化点低于 50℃，$n\leqslant2$）；中分子量（软化点在 50～95℃之间，$n=2\sim5$）和高分子量（软化点 > 100℃，$n>5$）环氧树脂三类。表 5.5-24 是国产双酚 A 型环氧树脂的主要品种及规格。

表 5.5-24　国产双酚 A 型环氧树脂的主要品种及规格

牌号 新	牌号 老	外观	软化点/℃	环氧值当量 /（100 g）
E-51	618	淡黄至棕黄色透明黏性液体		0.48～0.54
E-44	6101		12～20	0.41～0.47
E-42	634		21～27	0.38～0.45
E-33	637		20～25	0.26～0.40
E-31	638		40～55	0.23～0.38
E-20	601	淡黄至棕黄色透明固体	64～76	0.18～0.22
E-14	603		78～85	0.10～0.18
E-12	604		85～95	0.09～0.14
E-06	607		110～135	0.04～0.07
E-03	609		135～155	0.02～0.04

双酚 A 型环氧树脂的分子结构特征如下。

① 大分子的两端是反应能力很强的环氧基；

② 分子主链上有许多醚键，是一种具有线型聚醚结构特征的聚合物；

③ n 值较大的树脂分子链上有规律地、相距较远地出现许多仲羟基，可以看成是一种长链多元醇；

④主链上还有大量苯环、次甲基和异丙基。

树脂各结构单元体现的功能：环氧基和羟基赋予树脂反应性，使树脂固化物具有很强的内聚力和粘接力。醚键和羟基是极性基团，有助于提高浸润性和黏附力。醚键和 C—C 键使大分子具有柔顺性。苯环赋予聚合物以耐热性和刚性。异丙基也赋予大分子一定的刚性。C—O 键的键能高，从而赋予了环氧树脂固化物的耐碱性。

双酚 A 型环氧树脂的分子结构决定了其使用性能：

① 双酚 A 型环氧树脂能与多种固化剂、催化剂及添加剂形成多种性能优异的固化物，几乎能满足各种使用要求。

② 工艺性好，固化时基本上不产生小分子挥发物，可

低压成形，能溶于多种溶剂。

③ 固化物有很高的强度和粘接强度。

④ 固化物有较高的耐腐蚀性和电性能。

⑤ 固化物有一定的韧性和耐热性。

⑥ 耐湿热性和耐候性差。

2）双酚S型环氧树脂　双酚S型环氧树脂是由双酚S（4，4′-二羟基二苯砜）与环氧氯丙烷在碱性条件下合成的一种耐高温环氧树脂。在树脂结构中，强极性的砜基取代了双酚A型环氧树脂的异丙基，树脂的粘接力、耐热性、热稳定性得到提高，同时也增加了环氧基的开环活性。胺类、酸酐和咪唑均能固化双酚S型环氧树脂，其固化物具有高温强度高、热稳定性能好、化学稳定性及尺寸稳定性好的特点。

3）双酚F型环氧树脂　作为胶黏剂使用的通常是液态双酚F型环氧树脂，由双酚F（二酚基甲烷）与环氧氯丙烷在NaOH作用下反应而得。分子结构中含有少量支链结构，其特点是黏度小（不到双酚A型环氧树脂黏度的三分之一）、流动性和浸润性好。其固化物的性能与双酚A型环氧树脂几乎相同，但耐热性稍低而耐腐蚀性稍优。

4）环氧化线型酚醛树脂　环氧化线型酚醛树脂是由低分子量酚醛树脂与环氧氯丙烷在酸催化剂下缩合而成。分子结构中含有多个苯环，兼有酚醛和双酚A型环氧树脂的优点。一般为高黏度半固体，平均官能度为2.5～6.0，软化点≤28℃，环氧值0.53～0.57。其固化物交联密度大、刚性好，耐热性高于双酚A型环氧树脂，力学强度、耐碱性优于酚醛树脂。可通过添加低黏度的稀释剂，或与双酚A混合使用来改善工艺性能。

（2）缩水甘油酯环氧树脂

缩水甘油酯环氧树脂是由不同的多元有机酸或酸酐与环氧氯丙烷或环氧丙醇反应制得。主要品种见表5.5-25。

表5.5-25　缩水甘油酯类环氧树脂的主要品种及其特性

品名	商品名	25℃黏度/Pa·s	环氧值/mol·（100 g）$^{-1}$	主要特性
四氢化邻苯二甲酸双缩水甘油酯环氧树脂	711# 环氧树脂	0.45～0.6	0.63～0.67	浅黄色液体，耐超低温性能良好，和双酚A相溶性好
邻苯二甲酸二缩水甘油酯	731# 环氧树脂	0.8	0.60～0.65	浅黄色液体
间苯二甲酸二缩水甘油酯	732# 环氧树脂		0.60～0.63	白色结晶，熔点60～63℃
均苯三甲酸三缩水甘油酯			0.78	白色固体状，熔点为78～80℃
内次甲苯四氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯	734	1.16	0.53～0.58	棕黄色液体
4，5-环氧环己烷-1，2-二甲酸二缩水甘油酯	TDE-85	1.6～2.0	≥0.85	
邻苯二辛酸二环氧丙酯	Epon871	0.04～0.09	0.21～0.26	

（3）缩水甘油胺类环氧树脂

由多元胺或三聚氰酸与环氧氯丙烷反应而得，环氧基直接连在叔胺上。

① 二氨基二苯甲烷环氧树脂：由4，4′-二氨基二苯甲烷在催化剂和碱作用下与环氧氯丙烷加成缩聚制得。该树脂为红棕色黏稠液体，黏度（25℃）为80～120 Pa·s，环氧值为0.75～0.80 mol/100 g，其平均官能度为3～3.5，固化后树脂的交联密度高，在高温150℃老化3万小时，其胶接强度没有变化。

② 三聚氰酸三缩水甘油胺（TGIC）：外观为白色粉末，分子量297.29，熔点102～105℃，环氧值0.926～0.98 mol/100 g。三嗪核骨架上含有三个环氧基团，固化物交联密度高，具有优良的耐高温、耐候、耐光老化性能。

③ 对氨基苯酚三缩水甘油基环氧树脂：由对羟基苯胺和环氧氯丙烷缩聚而得。为浅棕色液体，环氧值为0.87 mol/100 g，25℃黏度为1.5～5.0 Pa·s。其反应活性是双酚A型环氧树脂的10倍，可用酸酐、双氰双胺和咪唑固化。

3.1.2　固化剂

环氧树脂本身是热塑性的低聚物，不能直接作为胶黏剂使用，只有在固化剂的作用下进行固化反应形成三维交联网络结构后，才呈现出一系列优异的性能而具有实用价值。因此，固化剂是环氧树脂胶黏剂中必不可少的组分，对胶黏剂的性能起决定性作用。固化剂的种类繁多，按固化机理可分为两大类：一类是加成形，如脂肪胺类、芳香胺类、脂环胺类、改性胺类、酸酐类、低分子聚酰胺和潜伏性胺等；另一类为催化型，如三级胺类、咪唑类等。

环氧树脂的固化反应主要发生在环氧基或羟基上。加成聚合型固化剂本身作为一种反应组分或聚合单体参与固化反应，而催化型固化剂只是作为催化剂促使环氧树脂发生均聚反应而固化。

（1）胺类固化剂

胺类固化剂是应用最为广泛的一类固化剂。以氮原子上取代基的数目可分为伯胺、仲胺和叔胺；按胺基数目可分为单胺、双胺和多胺；按结构可分为脂肪胺、脂环胺和芳香胺。

胺类固化剂按亲核加成机理对环氧树脂进行加成反应，每一个活泼氢可以打开一个环氧基团，伯胺与环氧基反应生成仲胺，仲胺再与另一环氧基反应生成叔胺，反应所生成羟基也可与环氧基团反应最终生成交联网状结构而固化

$$R{-}NH_2+\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH{-}} \longrightarrow \underset{|\atop H}{RN}{-}CH_2{-}\underset{|\atop OH}{CH}{-}$$

$$R{-}\underset{|\atop H}{N}{-}CH_2{-}\underset{|\atop OH}{CH}{-}+\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH{-}} \longrightarrow R{-}N\begin{matrix} \diagup CH_2{-}\overset{|}{C}H{-}OH \\ \diagdown CH_2{-}\underset{|}{C}H{-}OH \end{matrix}$$

$$R{-}NH{-}CH_2{-}\underset{|\atop OH}{CH}{-}+\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH{-}} \longrightarrow \begin{matrix} RNH{-}CH_2{-}\overset{|}{C}H{-} \\ \quad\quad\quad\quad |\\ \quad\quad\quad\quad O{-}CH_2{-}\underset{|\atop OH}{CH}{-} \end{matrix}$$

1）脂肪族多元胺固化剂　在室温下能很快地固化环氧树脂。主要缺点是脂肪胺对皮肤有一定刺激作用，其蒸汽毒性很强。常用的脂肪族多元胺固化剂见表5.5-26。

2）芳香族多元胺固化剂　芳香胺的胺基直接与芳香环相连，活性比脂肪胺低，且多为固体。因此，固化环氧树脂时一般要加温。常用的芳香族多元胺固化剂如下。

① 间苯二胺（MPDA）：为白色晶体，熔点63℃。用量



为14%～15%，25℃使用期为8 h。固化条件85℃需2 h，而175℃为1 h。

② 间苯二甲胺（MXDA）：为无色透明液体，凝固点12℃，用量为16%～20%，可室温固化。

表5.5-26　常用的脂肪族多元胺固化剂

名称	简称	胺值当量	用量/%	25℃下使用期	热变形温度	性能
乙二胺	EDA	15	8	5		低黏度，室温快速固化，体系发热量大，可使用时间短
二乙烯三胺	DTA	20.7	11	26 min	95～115	
三乙烯四胺	TTA	24.4	13	26 min	95	
四乙烯五胺	TPA	27	14	27 min	95～115	
N，*N*-二乙氨基丙胺	DEAPA	65	8	120 min	78～94	加热固化
N-(*β*-氨基乙基)哌嗪		43	23	17 min	110	加热固化，抗冲击性能好

③ 4，4′-二氨基二苯砜（DDS）：为浅黄色粉末，熔点178℃。其活性在芳香胺中最低。三氟化硼络合物（甲乙酮）可促进DDS固化，75℃使用期为3 h。固化条件125℃，2 h；200℃，2 h。热变形温度为175℃。

④ 4，4′-二氨基二苯甲烷（DDM）：为白色结晶，熔点89℃。用量为27%～30%，25℃可使用期为8 h。固化条件80℃，2 h。

3）改性胺固化剂　可降低脂肪胺的毒性、脆性、固化温度等。主要品种如下。

① 593#固化剂：由二乙烯三胺与丁基缩水甘油醚加成而得，特点是黏度低、活性大、毒性低、室温固化快、固化物柔性好。用量为23%～25%。

② 591#固化剂：由二乙烯三胺与丙烯腈加成而得，为浅黄色液体，毒性低、放热量小、使用寿命长，需要加热固化，用量为20%～25%。胶层韧性、耐冲击性、耐溶剂性好，但耐热性和电性能较差。

③ 590#固化剂：是间苯二胺与环氧丙烷苯基醚缩合物，为棕黑色液体，软化点20℃以下，用量为15%～20%，可室温固化。

④ 701#固化剂：苯酚甲醛己二胺缩合物，用量为25%～35%，可室温固化。

⑤ 702#固化剂：苯酚甲醛间苯二胺缩合物，用量为23%～35%，可室温固化。

⑥ 703#固化剂：苯酚甲醛乙二胺缩合物，用量为36%～42%，室温固化4～8 h。

⑦ 120#固化剂（*β*-羟乙基乙二胺）：乙二胺与环氧乙烷产物，为黏性液体，其挥发性和毒性是乙二胺万分之一以下。在室温能快速固化环氧树脂，适用期短，用量16%～18%。

4）脂肪族聚酰胺固化剂　由亚油酸二聚体或桐油酸二聚体，与乙二胺、二乙烯三胺等脂肪多胺反应生成的低分子量聚酰胺固化剂。具有挥发性小、毒性低、施工性好、配料比例宽、适用期长、容易操作等特点。结构中较长的脂肪酸碳链赋予固化物良好的弹性、抗热冲击性、抗弯曲性、耐水性和电性能，对金属、玻璃、陶瓷等多种材料有良好的粘接力。

（2）酸酐类固化剂

酸酐固化剂不直接与环氧基发生化学反应，需要在促进剂的作用下，固化反应才能发生。酸酐促进剂包括活泼氢化合物和叔胺两类。活泼氢化合物，如醇、水和游离酸等，与酸酐反应生成羧基，羧基与环氧基加成，生成酯基和新的羧基，羧基进一步与环氧基反应，最后生成网状交联结构。叔胺的促进作用则是通过与酸酐形成一个离子对，环氧基插入此离子对，羧基负离子打开环氧基，生成酯键，并产生一个新的阴离子。

1）顺丁烯二酸酐　白色晶体，熔点52.8℃、酸性强、固化速度快、固化物较脆。

2）70#酸酐　由丁二烯与顺丁烯二酸酐合成，浅黄色液体，黏度低，毒性和挥发性小。

3）308桐油酸酐　由桐油改性的顺丁烯二酸酐，固化物柔软、延伸性好、耐热差。

4）均苯四甲酸二酐（PMTA）　白色结晶，熔点为286℃，常温下不溶于树脂，与环氧树脂反应性极强，固化物的热变形温度大于200℃。

5）均苯四甲酸二酐与顺丁烯二酸酐混合物　混合酸酐中均苯四甲酸二酐的量增加，固化物耐热性提高，混合料的使用期缩短。

6）二苯醚四酸二酐，由均苯四甲酸二酐与二元醇制成，白色结晶，熔点为221～223℃。

7）邻苯二甲酸酐（PA）　白色晶体，熔点128℃。

8）六氢邻苯二甲酸酐（HHPA）　白色蜡状固体，熔点36℃，以2-乙基-4-甲基咪唑作促进剂。

9）四氢苯二甲酸酐（THPA）与甲基四氢苯二甲酸酐（MeTHPA或HK-021#）　由丁二烯（异戊二烯）与顺丁烯二酸酐加成反应合成。

10）偏苯三甲酸酐（TMA）　白色粉末，熔点168℃。

11）四溴苯二甲酸酐　黄色粉末，熔点为274～280℃，溴含量为69%，阻燃固化剂。

12）壬乙酸酐（PAPA）　是高分子量的脂肪酸酐，M_n=2 000～5 000，熔点60℃，用三级胺促进，固化物具有良好热稳定性和柔性性。

（3）催化型固化剂

催化型固化剂主要作用是催化环氧基发生聚合反应，生成以醚键为主的均聚物。催化型固化剂分为碱性和酸性两类。酸性可促进胺类固化，例如：BF_3络合物、氯化亚锡等。碱性可促进酸酐固化，主要与芳香胺和低分子聚酰胺共用，例如：三级胺、咪唑化合物和双氰胺等。

1）三级胺固化剂　三级胺对（缩水甘油醚类）环氧树脂的反应活性大，而对环氧化烯烃不起作用。其固化物主要以醚键为主，收缩率小。

① 三乙胺（TEA）　无色液体，用量为10%～15%，室温6天固化。

② 三乙醇胺　油状液体，用量12%～15%，80～100℃需2～4 h固化。

③ 苄基二甲胺　无色液体，用量10%～15%，80～100℃需2～4 h固化。

④ 二甲氨基甲基苯酚（DMP-10#）　油状液体，用量16%

⑤ 2，4，6-（N，N-二甲基氨甲基）苯酚（DMP#-30）油状液体，用量为5%～10%。

2）咪唑类固化剂　咪唑类固化剂在80～120℃固化环氧树脂，固化物热变形温度较高。

① 咪唑　白色晶体，熔点90℃，用量6%～8%。

② 704#和705#固化剂　704#和705#分别是2-甲基咪唑与环氧丙烷丁基醚、环氧丙基异辛基醚的加成物，室温为棕红黏稠液体，在80～120℃快速固化环氧树脂。

③ 2-乙基-4-甲基咪唑　棕红色液体，低毒，用量为6%～10%。

3）三氟化硼络合物　BF_3一般制作成稳定的络合物，BF_3胺类络合物活性较低，在高温下固化环氧树脂。



3.1.3 稀释剂

稀释剂包括非活性稀释剂和活性稀释剂两类，其作用是降低环氧树脂胶黏剂的黏度，改善工艺性能，还可延长胶黏剂的使用寿命。但是稀释剂对固化后树脂的性能有不利的影响。

1）非活性稀释剂　多为高沸点液体，如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二烯丙酯、苯乙烯、甲苯、二甲苯等，其用量为5%～20%。这类物质不含活性基团，不与环氧树脂或固化剂反应，仅起降低黏度作用，能增加胶液流动性，有利于胶液的扩散、吸附和浸润。在胶黏剂固化过程中，部分挥发逸出，部分残留在胶层中，对环氧树脂固化物的热变性温度、胶接强度、耐介质性能和耐老化性能等有明显的影响，一般很少采用。

2）活性稀释剂　主要是含有一个或两个以上环氧基团的低分子化合物，能参与固化反应，用量一般不超过环氧树脂的20%，对固化物性能影响不大。

单环氧活性稀释剂包括苯基缩水甘油醚、丙烯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、对甲苯酚缩水甘油醚、乙烯基环己烯甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等。

双环氧稀释剂包括乙二醇双缩水甘油醚、甘油环氧、间苯二酚双缩水甘油醚、丁二烯环氧、异氰酸三缩水甘油酯等。

3.1.4 增韧剂

未经改性的环氧树脂固化物韧性差、脆性大、延伸率低，需要加入适当的增韧剂增韧后，才能在承受到内应力或外应力时，不致开裂。增韧剂包括非活性增韧剂和活性增韧剂两类。

非活性增韧剂：不含活性基团，不与环氧树脂发生化学反应。主要品种是邻苯二甲酸二烷基酯、磷酸三乙酯和丁酯等低黏度液体，具有稀释作用，有利于胶液对胶接表面的扩散、吸附和浸润，并能增加流动性，使固化物柔性好。

活性增韧剂：含有活性基团，在环氧树脂固化时能参与反应，故其增韧效果比非活性增韧剂好。主要品种有液体聚硫橡胶、液体端羧基丁腈橡胶、液体端羧（羟）基聚丁二烯橡胶、聚乙烯醇缩醛、聚氨酯、尼龙、低分子聚酰胺和聚醚树脂等。

3.1.5 填料

填料的主要作用是降低胶层的收缩率、热膨胀系数，提高胶接的抗剪强度、耐热、耐磨等力学性能，同时还可调节胶液黏度、降低胶黏剂的成本和延长使用寿命。但填料的加入一般会降低环氧胶的剥离强度。填料对胶层物化性能的影响见表表5.5-27。

表5.5-27　常用填料的种类、作用及其用量

填料种类	作用	用量/%
石英粉、刚玉粉	提高硬度、降低收缩率和热膨胀系数	40～100
各种金属粉	提高导热性和可加工性	100～300
石墨粉、二硫化钼	提高耐磨性及润滑性	30～80
石棉粉、玻璃纤维	提高冲击强度及耐热性	20～50
碳酸钙、水泥、陶土、滑石粉	降低成本、降低固化收缩率	25～100
胶态二氧化硅、改性白土	提高触变性	≤10

3.1.6 偶联剂

在环氧树脂胶黏剂中加入偶联剂可改善胶接头的强度和耐湿热老化性能，如KH-550和KH-560等有机硅偶联剂，用量为1%～5%。也可用硅烷偶联剂先处理被粘物表面，待溶剂挥发后再涂胶。

3.2 性能与改性

环氧树脂胶粘剂具有以下优点：

1）粘接强度高　环氧树脂胶中含有羟基和醚键等强极性基团，树脂固化物本身具有很大内聚力，对被粘物体界面也产生很强的黏附力。同时，环氧基还能与含活泼氢的金属表面反应产生化学键合。因此，在合成胶黏剂中环氧树脂胶的胶接强度居于前列，剪切强度高达65 MPa，剥离强度高达5 kN/m。

2）固化收缩率小　环氧树脂与固化剂反应为加成反应，固化时无低分子产物析出，固化期间粘接体系无收缩或收缩率极小，粘接件尺寸稳定性好。单纯的环氧树脂固化后收缩率为1%～3%，加填料后可降至0.1%～0.3%。显著低于其它胶黏剂体系的收缩率，如酚醛树脂胶为8%～10%，有机硅树脂胶为6%～8%，聚酯树脂胶为4%～8%。

3）耐化学介质好　环氧树脂固化物结构中的醚基、苯环和脂肪羟基不易受酸、碱、盐溶液侵蚀。

4）电绝缘性优良　环氧树脂固化物具有优异的电气绝缘性能，体积电阻率为1 013～1 016 Ω·cm，介电强度为30～50 kV/mm。

5）使用温度较宽　一般的环氧树脂胶使用温度为－60～100℃，但采用特殊的环氧树脂、固化剂和填料，使用温度可拓宽至－196～350℃。

6）性能可调性大　环氧树脂胶黏剂配方中可配合多种橡胶、热塑性树脂、填料等，可在很大范围内调节和改变环氧树脂胶的性能，获得高强度、优良的耐热性、韧性、阻燃性、耐磨性、导电性、耐腐蚀等性能。可配制出品种繁多、性能特殊的环氧树脂胶黏剂，扩大应用范围。

7）工艺性能良好　环氧树脂胶易于涂胶，湿润性、渗透性良好。在干燥环境、潮湿界面和水下均能进行粘接。固化条件温和，只需接触压力，既可室温冷固化，也可加热固化。

3.2.1 增韧

环氧树脂分子中含大量苯环，未改性的环氧树脂胶黏剂固化物一般都很脆、延伸性差、胶层不耐冲击和振动、剥离强度很低。在应力作用下，容易产生龟裂甚至脱胶。须进行增韧改性方能作为结构胶黏剂使用。常用添加橡胶弹性体、热塑性树脂、液晶聚合物、无机填充剂等方法增加环氧树脂固化后胶层的韧性。

1）聚硫改性环氧树脂胶　聚硫改性环氧树脂胶是由环氧树脂和低分子量（800～3 000）聚硫橡胶组成的双组分胶黏剂。聚硫橡胶具有柔性链段，在固化催化剂的作用下，末端的硫醇基（-SH）可与环氧基发生加成反应生成含柔性链段的嵌段共聚物。聚硫改性环氧树脂胶黏剂的柔韧性、剥离强度、剪切强度、耐化学介质得到明显提高（表5.5-28）。

2）丁腈橡胶改性环氧树脂胶　用于改性环氧树脂的丁腈橡胶有固体和液体两种。由于用固体丁腈橡胶改性时，需首先使用溶剂溶解固体丁腈橡胶、固化时需加热加压，比较麻烦。因此，常用分子量在3 000～10 000左右的液体丁腈橡胶，其易与环氧树脂混合，工艺性能好。

一般液体丁腈（如丁腈-40)：与环氧树脂混合性好，可配成无溶剂型环氧-丁腈胶黏剂。由于橡胶分子中没有活性基团，与环氧树脂分子不起反应，用量不能大于40%，否

则在固化过程会出现分层现象，粘接强度下降。

表 5.5-28　聚硫改性环氧树脂胶的组成及性能

组分及性能		未改性环氧胶黏剂	聚硫橡胶改性环氧胶黏剂
组分	双酚A环氧(环氧值0.48~0.57)	100	150
	聚硫橡胶（M=1 000）		100
	碳酸钙	100	340
	固化剂（DMP-30）	1	
固化条件	121℃，1 h		
性能	剪切强度/MPa		
	室温	10.8	31.5
	82℃	14.0	10.5
	-49℃	9.8	17.5
	剥离强度（N/cm）	14	32
	剪切强度(27℃浸泡30天后)/MPa		
	水	7.7	10.8
	海水	0	7.7
	JP-4燃料油	12.6	23.4
	异丙醇	14.0	23.4
	甲乙酮	10.2	3.5

含羧基的液体丁腈：由于橡胶分子中含有可与环氧树脂反应的活性羧基，其改性的效果优于一般液体丁腈橡胶。其中，端羧基液体丁腈橡胶（CTBN）又优于无规羧基液体丁腈橡胶（CBN）。在环氧-丁腈胶体系的固化过程中，包含着环氧树脂自身的开环固化，及其与CTBN的嵌段两种反应。而后者直接影响到胶黏剂的改性效果及力学性能。因此，选择固化剂是关键，如果仅用间苯二胺作固化剂，端羧基与环氧基的反应程度仅为20%。如另添加2%2-乙基4甲基咪唑，反应程度可提高至93%。

经丁腈橡胶增韧的环氧胶黏剂的剪切强度、剥离强度以及耐疲劳性能均有明显提高（见表5.5-29）。力学强度接近环氧-尼龙，耐湿热老化性能优于环氧-尼龙。对不同速度的外加作用力，都有很好的抗冲击抗开裂性能。

表 5.5-29　丁腈橡胶对环氧胶黏剂强度性能的改进

试验温度/℃	丁腈改性环氧胶		未改性环氧胶	
	剪切强度/MPa	T型剥离/N·cm⁻¹	剪切强度/MPa	T型剥离/N·cm⁻¹
-40	35.0	86	15.0	3.5
0	36.4	85	17.9	5.3
25	37.1	80	19.3	9.0
75	25.7	40	15.7	9.0
100	20.0	37	21.4	10.6

3）尼龙改性环氧树脂胶　尼龙具有良好韧性，分子中酰胺基可和环氧基发生化学反应。用于改性环氧树脂的尼龙有两类，一类是包括三元、四元混合聚酰胺共聚体或两种以上不同结构尼龙的低熔点混融物。另一类是羟甲基尼龙，是尼龙与甲醛的反应产物。环氧-尼龙胶的制备方法是先将尼龙溶于乙醇或混合溶剂中，再与与环氧树脂混合均匀便可制得尼龙改性环氧胶液或胶膜。在实际应用中两组分及胶的性能可在一个较宽的范围内变化（见表5.5-30）。

尼龙改性的环氧树脂强度高、韧性好。剥离强度高达27 kN/m，剪切强度超过45 MPa。尼龙胶耐低温很好（在-240℃下才发生脆化），耐疲劳、耐冲击等性能也十分突出。尼龙胶在高温下胶接强度低，最高耐热温度不超过100℃。最大缺点是对湿气极为敏感，在水或湿气中粘接强度急剧降低，对此缺点虽作了大量改进工作，如使用用硅烷偶联剂、采用耐水防腐底胶采用主链含芳环的尼龙等，但效果并不理想，致使其用途受到限制。

表 5.5-30　羟甲基尼龙含量对环氧-尼龙胶黏剂性能的影响关系

胶黏剂组成			剪切强度/MPa			爬鼓剥离强度/kN·cm⁻¹		
羟甲基尼龙	环氧树脂	固化剂	-55℃	室温	82℃	-55℃	室温	82℃
0	100	24	18.5	20.0	24.1	0.54	0.54	0.36
20	80	19	18.5	20.3	16.5	0.66	0.81	1.07
40	60	15	33.4	33.1	28.9	2.41	8.77	12.7
50	50	12	42.0	39.3	33.8	1.79	13.9	18.3
70	30	7.3	50.0	44.2	35.8	4.67	24.2	21.3
85	15	3.6	56.8	39.5	33.4	6.62	32.2	25.6
95	5	1.2	52.1	28.4	18.6	3.22	25.6	14.8

注：固化剂为2，4-二肼基6-甲氨基均三氮苯，固化条件：175℃，60 min。

4）聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂　聚氨酯具有优异的弹性和耐低温性能，聚氨酯改性环氧胶黏剂具有优异的抗剥离性能、良好耐冲击性能和耐低温性能。

如将端羟基聚醚与甲苯二异氰酸酯反应，生成异氰酸酯基封端的聚氨酯预聚体。该预聚体与环氧树脂反应，制成环氧-聚氨酯嵌段共聚物。与胺类固化剂配合，可形成一个综合性能良好的胶黏剂体系。

5）聚乙烯醇缩醛改性环氧树脂胶黏剂　聚乙烯醇缩醛与环氧树脂相容性好，可与环氧树脂的羟基和环氧基反应，提高环氧树脂胶的剥离强度、冲击强度和剪切强度。聚乙烯醇缩丁醛增韧效果比缩甲醛明显。

6）聚乙二醇改性环氧树脂胶黏剂　相对分子质量较低的聚乙二醇（如PEG400）与环氧树脂相容性好，分子末端的羟基又能与环氧树脂发生反应，在环氧树脂胶中引入聚醚柔性链段从而改进其韧性。此法的缺点是聚乙二醇吸水性强，当用量过多，会降低胶层的耐水性。

3.2.2　提高耐热性

环氧树脂胶黏剂耐热性较差，可通过使用或添加耐高温环氧树脂、耐热性固化剂、耐热填充剂、稳定剂以及高温固化等方法提高环氧树脂胶黏剂的耐热性。

耐高温环氧树脂包括高官能度，带苯环、芳杂环、脂环的环氧树脂以及含硅、硼、钛等元素的环氧树脂。

耐热固化剂包括芳香胺固化剂、脂环或芳香族酸酐固化剂等。

耐热改性剂包括酚醛树脂、有机硅树脂、聚砜等耐热性树脂；铝粉、石棉粉、碳纤维、硫酸钙晶须等填料；8-羟基喹啉、8-羟基喹啉酮等热稳定剂。

3.2.3　水性胶黏剂

溶剂存在着对环境的污染、对人体的毒害等问题。开发和应用水性环氧树脂胶黏剂已成为发展趋势。在表面活性剂的作用下，将双酚A型环氧树脂乳化分散于水便可制得水乳型环氧树脂胶黏剂。根据需要，可加入填料、稀释剂、增稠剂、胶态保护剂、偶联剂等改善其性能。

3.3　应用和配方

3.3.1　应用

环氧树脂胶黏剂有优良的粘接性能。作为一种重要的结构胶黏剂，在电子、汽车和建筑工业等国民经济的许多领域里有着广泛而重要的用途。

1）电子电器　用于电子元件、集成电路、液晶屏、光

盘、扬声器、磁头、铁芯、电池盒、抛物面天线、印制电路板中金属、陶瓷和玻璃等的粘接，有着优良的电绝缘、耐湿、耐热冲击和低腐蚀等性能。

2) 土木建筑　用于混凝土修补、外墙裂缝修补、嵌板的粘接、下水道管的连接、地板粘接、建筑结构加固等工程中混凝土、木材、金属、玻璃、热固性塑料材料的粘接。具有低黏度、施工性能好、能在潮湿面或水中固化及低温下固化等特性。

3) 航天航空　用于同种金属、异种金属的粘接，蜂窝芯和金属的粘接，复合材料、热固性塑料、纤维增强塑料、配电盘的粘接。具有耐热、耐冲击、耐湿、耐疲劳、耐辐射等优良特性。

4) 汽车机械　用于车身粘接，薄钢板补强，纤维增强塑料粘接，机械结构的修复、安装等。具有耐湿、防锈、油面粘接、耐磨、耐久性好等特点。

5) 体育用品　用于滑雪板、高尔夫球杆、网球拍等制造中金属、木、玻璃和热固性塑料等材料的粘接。具有优良的耐久性和耐冲击性能。

6) 其他　用于文物修补，家庭中各种金属、玻璃、陶瓷、塑料等材料的粘接，具有低毒性、不泛黄等特点。

3.3.2　配方例

环氧胶黏剂品种类型很多，大致可分为室温固化胶、加温固化胶、改性环氧胶、导电胶、导磁胶、密封胶等。

1) 室温固化胶　该品种很多，国内典型牌号有 HY-911、HY-914、HY-919、E-11、E-12 等。主要用于金属、非金属及相互之间的粘接。

E-11 胶黏剂甲、乙组分以 2.5:1 混合，室温固化 4～24 h，配方见表 5.5-31。可用于粘接铝、钢、不锈钢、铜等金属以及玻璃钢、胶木、陶瓷、玻璃、木材等非金属材料。使用温度 -60～60℃。

表 5.5-31　E-11 胶黏剂配方

甲组分		乙组分	
物 质	质量份	物 质	质量份
E-51 环氧树脂	100	苯酚-甲醛-四乙烯五胺固化剂	45
N-330 聚醚	20	DMP-30 固化剂	5
石英粉（270 目）	20	KH-550 偶联剂	5

2) 加温固化胶　加温固化胶具有更高的粘接强度和耐热性。分中温（80～120℃）固化胶黏剂和高温（150～180℃）固化胶黏剂两类。主要牌号有 HY-915、三组分 E-1 胶、三组分 E-3 胶、双组分 E-4 胶、双组分 E-10 胶、J-06-2 应变胶和 J-31 双组分结构胶等。

E-1 胶黏剂甲、乙和丙组分按 140:15:30 混合，100℃固化 1～2 h，配方见表 5.5-32。用于铝、钢、不锈钢等金属的粘接，也可用于修补和密封。使用温度 -60～100℃。

表 5.5-32　E-1 胶黏剂配方

甲组分		乙组分		丙组分	
物质	质量份	物 质	质量份	物质	质量份
E-44 环氧树脂	100	2-乙基-4 甲基咪唑	7	石英粉	30
D-17 环氧树脂	30	咪唑	3		
液体聚硫橡胶	10	邻苯二甲酸二烯丙酯	5		

E-10 胶黏剂甲和乙组分按 2:1 混合，60℃固化 2 h 或 80℃固化 1 h，配方见表 5.5-33。用于粘接铝、钢、铜等金属以及玻璃钢、胶木、陶瓷、玻璃、PVC 板、木材等非金属材料。使用温度 -60～60℃。

表 5.5-33　E-10 胶黏剂配方

甲组分		乙组分	
物 质	质量份	物 质	质量份
E-44 环氧树脂	150	650 聚酰胺	80
N-330 聚醚	30	DMP-30 与间苯二胺混合物	15
高岭土	50	三乙醇胺	10
		KH-550 偶联剂	1

3) 改性环氧胶　用丁腈橡胶、尼龙、聚乙烯醇缩醛、聚硫橡胶、过氯乙烯等树脂对环氧树脂改性得到的改性环氧胶黏剂，在韧性、耐热性以及粘接性能等方面均可得到改善，可用作结构胶黏剂。这类胶黏剂国内主要牌号有 HGY-203、KH-509、E-5、E-64-02、HS-10、HS-30 等。

KH-802 胶见表 5.5-34，150℃固化 3 h 或 170℃固化 1 h。用于钢、铝合金、玻璃钢、玻璃等材料的粘接，使用温度 -179～100℃。

表 5.5-34　KH-802 胶（丁腈橡胶改性）

物 质	质量份
E-51 环氧树脂	100
端羧基液体丁腈橡胶	15～25
气相白炭黑	2～3
双氰胺	9

420 胶见表 5.5-35，压力 0.1～0.3 MPa，165～170℃固化 2 h。用于粘接金属、不锈钢、碳钢、黄铜等，使用温度 -60～120℃。

表 5.5-35　420 胶（尼龙改性）

物 质	质量份
E-42 环氧树脂	20
548 共聚尼龙	80
双氰胺	2
溶剂（95 乙醇/甲苯 = 7/3）	450 mL

4) 导电胶　导电胶是一种既有一定的粘接强度，工艺性好，又保证导电性的胶黏剂。主要用于电子和仪表工业中，对金属材料或半导体材料进行导电性粘接。国内常用牌号有 DAD-4、DAD-5、DAD-6、DAD-7 三组分导电胶、J-17 银粉胶、SY-11 胶等。

配方例：DAD-5 导电胶（表 5.5-36），100℃固化 3 h，用于电子元件粘接。

表 5.5-36　DAD-5 导电胶

物 质	质量份
AG-80# 环氧树脂 100	100
液体丁腈橡胶	15
2-乙基-4 甲基咪唑	15
电解银粉	250

5) 导磁胶　导磁胶是由环氧胶加羟基铁粉类物质组成。



主要用于变压器铁芯的粘接，改进导磁性能。导磁胶黏剂配方例：

E-51环氧树脂 185，顺丁烯二酸酐 45，羟基铁粉 770。

该胶固化条件：125℃×2 h；用途：变压器铁芯胶接。

6）密封胶　密封胶又称填隙材料，是一类用于填塞具有伸缩性接缝或裂缝等的弹性材料。液态密封胶可以形成一层均匀而致密的有一定强度，有黏性或弹性的膜，不仅可起到防止设备泄漏的作用，而且还具有优良的可拆卸性。密封胶大量用于各种管道、车辆、船舶、飞机以及电子仪器的密封。现有品种主要有HY－918环氧胶、HY－917抗蠕变环氧胶和E-7胶等。

配方例：E-7胶（表5.5-37），甲乙组分以10：（1～1.25）配胶，100℃固化3 h，用于金属、钻石、玻璃、金属箔、陶瓷等高温粘接，使用温度－60～150℃。

表5.5-37　E-7胶黏剂配方

甲组分		乙组分	
物质	质量份	物质	质量份
AFG-80环氧树脂	100	2-乙基4-甲基咪唑	10
20%丁腈橡胶混炼胶①	适量		
醋酸乙酯	500		

① 丁腈橡胶混炼胶组分：丁腈橡胶（NBR3604）100、氧化镁5、过氧化二异丙苯4。

4　酚醛胶黏剂

酚醛胶黏剂是以酚醛树脂为基料的胶黏剂。酚醛树脂是以酚类与醛类（主要是甲醛）经缩聚反应制得的合成树脂，是最早用于胶黏剂工业的合成树脂之一。酚醛树脂中含有极性大的羟甲基和酚羟基，对金属材料和非金属材料都有良好的粘接性能，并且原料来源广泛、工艺简单、成本低廉。因此，酚醛树脂成为重要的合成胶黏剂而得以广泛应用。未改性酚醛树脂胶黏剂，主要用于胶合板以及砂纸、砂布、石棉刹车带等的制造。近几十年出现的改性酚醛树脂胶黏剂是酚醛树脂胶黏剂中的性能更好、用途更广的新品种，可满足航空、航天等现代尖端技术发展的需要。

4.1　组成与结构

酚醛胶黏剂由酚醛树脂和固化剂组成，也可添加一些助剂以提高胶黏剂的性能。

4.1.1　酚醛树脂

酚醛树脂是由酚类与醛类化合物在酸或碱性催化剂的作用下缩聚反应的产物。酚类包括苯酚、甲酚、烷基酚、间苯二酚、单宁等。醛类主要用甲醛，也有用糠醛的。酚和醛的反应是很复杂的，随着酚和醛的种类、酚和醛的摩尔比以及催化剂的种类的不同可以合成不同结构的酚醛树脂。

在工业生产上，通过选用不同的原料和催化剂，可生产出作为胶粘剂原料用酚醛树脂。其牌号与性能见表5.5-38。

4.1.2　固化剂

线型酚醛树脂胶粘剂常用的固化剂有甲醛、多聚甲醛和六次甲基四胺等，但以六次甲基四胺最为常用，用量通常在6%～15%质量份范围，一般以10%为宜。

热固性酚醛树脂可用酸固化和热固化两种方法固化。酸固化是将甲苯磺酸、石油磺酸、苯磺酰氯等固化剂加入胶液中，于室温固化，常用于木材的粘接。热固化是将胶液涂布于被粘材料上，待溶剂挥发后加热到130～150℃，在0.5～1 h内可固化，常用于金属、砂布等材料的粘接。

表5.5-38　国产树脂牌号与性能

类型	牌号	外观	黏度
热固性	213#（钡催化）	棕红透明液体	
	214#（铵催化）	棕红透明液体	500～1 000 mPa·s
	219#（钠催化）	棕红透明液体	180～350 mPa·s
	2124#	棕红透明液体	15～30 s
	2126#	棕红透明液体	12～20 s
	2127#	棕红透明液体	120～250 s
热塑性	203#（尼龙改性）	微黄固体	
	2123#	深棕透明液体	
水溶性	216#	红褐液体	

4.2　性能和改性

酚醛树脂具有以下一些优点：

1）酚醛树脂中含有极性大的羟甲基和酚羟基，对金属材料和非金属材料都有良好的粘接性能，粘接强度高。

2）酚醛树脂中含有大量的苯环，固化后形成交联密度较大的体型结构，具有较大的刚性和优异的耐热性能。酚醛树脂在300～500℃时能发生“碳化作用”生成坚固焦炭构架，因而常被用作为高温胶黏剂。

3）酚醛树脂耐高温及自然老化、耐水、耐油、耐磨、耐化学介质、耐霉菌等性能好。

4）电绝缘性能优良、抗蠕变、尺寸稳定性好。

5）酚醛树脂易于改性，通过改性可制备性能更好、用途更广泛的酚醛树脂胶黏剂。同时也能作为改性剂，用于提高其他胶黏剂的性能。

6）酚醛树脂容易制备、用途广泛、价格低廉。

酚醛树脂主要的不足在于：

1）脆性大，剥离强度低；

2）固化速度慢，固化温度高，固化时间长；

3）胶层颜色较深，收缩率较大；

4）胶液含有游离苯酚和甲醛，有一定毒性，对被粘材料也有腐蚀性。

降低酚醛树脂脆性，提高其粘接强度，可用橡胶改性酚醛树脂。因为大多数橡胶都具有良好的黏附性和柔韧性，但耐热性较差，用于改性脆性大、粘接强度低但热稳定性能良好的酚醛树脂，正好可以达到取长补短的效果。也可用聚乙烯醇缩醛、聚酰胺树脂等与酚醛树脂共混，或将某些黏附性强、耐热性好的高分子化合物或单体用化学接枝或嵌段共聚的方法引入酚醛树脂中，都可制得一系列韧性好、粘接强度高、耐热性优良的改性酚醛胶黏剂。

改性酚醛胶黏剂较重要的品种有酚醛-丁腈、酚醛-氯丁、酚醛-缩醛、酚醛-环氧、酚醛-尼龙、酚醛-有机硅等类型。改性酚醛胶黏剂与未改性酚醛胶黏剂的性能比较见表5.5-39。

表5.5-39　几种改性酚醛胶黏剂与未改性酚醛胶黏剂的性能比较

产品类型	剪切强度/MPa					
	20℃	60℃	150℃	200℃	300℃	350℃
未改性酚醛树脂胶	8.82		11.8			
酚醛-缩醛胶	21.5～36.3	11.8～14.7				
酚醛-丁腈胶	33.5	31	19.6	16.1	7.8	
酚醛-缩醛-有机硅胶	17.6	14.2	13.7	8.8	5.9	2.5
酚醛-环氧胶	13.7			11.8	8.8	4.9
酚醛-尼龙胶	24.5	9.8				



为了提高酚醛胶黏剂固化速度、降低固化温度，可选用间苯二酚与甲醛缩合制备的间苯二酚-甲醛树脂作胶黏剂的基料，制备的胶黏剂能在常温下快速固化，具有优良的耐候性、耐水性、耐热性及黏合强度，主要用于高级胶合板的制造，以及金属、木材、纤维、皮革、橡胶等材料的粘接。但价格较高，一般很少单独使用。如用部分（50%～80%）苯酚代替间苯二酚，既能保持间苯二酚甲醛胶黏剂的重要特性，又可降低成本。也可将间苯二酚甲醛树脂加入到酚醛树脂中，可以起到固化加速剂作用，降低固化温度和缩短固化时间。

用酚类、醛类化合物与丙烯酸、丙烯腈、丁二烯等单体共聚可制备紫外线固化酚醛树脂胶黏剂，具有固化速度快、耐热性高、力学性能优良等特点，可用作玻璃纤维胶黏剂。

用三聚氰胺改性酚醛树脂制备的胶黏剂，其耐磨和耐热性均可提高。在酚醛树脂胶黏剂中引入甲基葡萄糖苷，不但能降低成本，还能提高酚醛树脂的稳定性，降低游离甲醛含量，减少毒性。用反应型阻燃聚氨酯改性酚醛胶黏剂，可提高胶黏剂的综合性能。向树脂中加入增塑剂如松香、桐油等天然物质或聚醚、聚酯或对壬基苯酚型酚醛树脂等，可以提高树脂的柔韧性。

4.3 应用和配方

1）水溶性酚醛树脂胶黏剂（配方例见表 5.5-40）以水为溶剂，使用安全，游离甲醛含量较低，污染小，成本也低，涂胶操作容易，易于清洗。主要用于木材黏接，是最常用、用量也最大的酚醛树脂胶黏剂品种，用于制作耐水胶合板、船舶板、航空板、纤维板和刨花板等。由苯酚与甲醛在氢氧化钠催化剂存在下缩聚而成。使用前可加入胡桃壳粉、树皮粉等增量剂和面粉等填充剂。需提高预压性时可加入硼砂。最终复配的胶黏剂中树脂固含量一般在 25%～30%。加热固化。

表 5.5-40 水溶性酚醛树脂配方及质量指标

原料及规格	配方 1		配方 2	
	摩尔比	质量份	摩尔比	质量份
苯酚（98%）	1	100	1	100
甲醛溶液（37%）	1.5	127	1.98	167
NaOH（30%）	0.25	34	0.624	86
氧化钙				0.12
水		35		22.5
质量指标				
外观	红棕色透明黏稠液体		深棕色黏稠液体	
固含量	45%～50%		≥44%	
游离酚含量	≤2.5%		≤0.4%	
黏度（20℃）	500～1 000 mPa·s		400～900 mPa·s	
可被溴化物含量	≥12%		≥11%	
碱度	≤35%			

2）醇溶性酚醛树脂胶黏剂（配方例见表 5.5-41），由苯酚和甲醛在氨水或有机胺催化剂存在下缩聚，经减压脱水，用适量乙醇溶解而成。树脂分子量较高，但黏度较低，贮存稳定性好，胶层耐水性优良，加热固化。缺点是游离酚含量高，较水溶性胶黏剂的成本高，安全性差。主要用于生产高级耐水胶合板、船舶板以及单板浸渍等。

3）间苯二酚-甲醛树脂胶黏剂具有优良的耐候性、耐热性、耐水性、耐化学介质性、耐霉菌等，可用于粘接木材，制造高级耐水胶合板，还可用于粘接金属、塑料、纤维、皮革、橡胶及其他材料。

表 5.5-41 醇溶性酚醛树脂配方及质量指标

原料及规格	配方 1		配方 2	
	摩尔比	质量份	摩尔比	质量份
苯酚（98%）	1	100	1	100
甲醛溶液（37%）	1.2	101	1.5	127
NH_4OH（25%）	0.1	7		
NaOH（30%）			0.05	6.9
乙醇（95%）		120		50
质量指标				
外观	棕色透明黏稠液体		深棕色黏稠液体	
固含量	50%～55%		≥65%	
游离酚含量	≤14%		≤5%	
黏度（20℃）	15～30 mPa·s		1 000～2 000 mPa·s	
水分	≤7%			

间苯二酚甲醛树脂的一般制法是将 1 mol 的间苯二酚水溶液在 95～100℃，少量酸性或碱性催化剂作用下，与 0.5～0.7 mol 的甲醛反应，真空脱水达到一定浓度，再调节 pH 值至中性。配方例如下（质量份）：

间苯二酚（100%）	100	氢氧化钠（30%）	3.2
水	80	甲醛溶液（37%）	65

技术指标：

外观	红褐色均匀透明液体	游离甲醛	0.5%～1.0%
固含量	40%～50%	可被溴化物	12%～20%
黏度（涂 4 杯）	30～90 s	储存期（5～20）	2～3 个月

间苯二酚甲醛树脂可用于配制室温固化和加热固化胶黏剂，在粘接之前加入甲醛或多聚甲醛作固化剂。

酚醛树脂与聚乙烯醇缩甲醛、缩乙醛、缩丁醛等复合形成结构胶黏剂，是发展最早的航空工业用结构胶黏剂之一，现已发展成一类通用型结构胶。可用于金属/金属、金属/塑料、金属/木材、汽车刹车片及印刷电路板等的胶接。酚醛-聚乙烯醇缩醛结构胶黏剂具有良好的耐冲击性，耐疲劳性，耐机油、醇、酸、碱和盐等介质，耐湿热老化和大气曝晒等性能。

酚醛-聚乙烯醇缩醛结构胶黏剂一般是由碱催化的热固性甲阶段酚醛树脂、聚乙烯醇缩醛（主要是缩甲醛和缩乙醛）以及固化剂、溶剂、填料等组成。

缩醛分子中的羟基与酚醛树脂分子中的羟甲基在高温下可发生交联反应。缩醛树脂的品种会影响酚醛-缩醛胶黏剂性能。聚乙烯醇缩丁醛改性的酚醛树脂胶黏剂韧性较好、剪切强度高，但耐热性不佳；聚乙烯醇缩甲醛改性的酚醛胶黏剂耐热性较好，而韧性稍差；聚乙烯醇缩丁糠醛改性的酚醛胶耐热性最好，同时韧性和粘接强度也高（表 5.5-42）。

表 5.5-42 缩醛的品种对酚醛-缩醛胶黏性能影响

缩醛品种	剪切强度/MPa		
	20℃	150℃	300℃
聚乙烯醇缩甲醛	16.8	10.2	5.6
聚乙烯醇缩甲乙醛	21.0	13.0	6.0
聚乙烯醇缩丁醛	22.5	2.0	0
聚乙烯醇缩丁糠醛	18.9	16.5（200℃）	8.5

酚醛与缩醛的比例对胶黏剂的性能也有明显的影响。酚醛比例增加，交联比较充分，高温强度大，但剥离强度和室温剪切强度变低。通常酚醛∶缩醛一般在 10∶（1～20）之间，



在 5:2 时可获得最好的室温强度。酚醛-缩醛胶黏剂的固化温度一般在 140～170℃，压力约为 0.7～1.4 MPa。提高固化温度可增加高温强度，但会使韧性和剥离强度下降。

聚乙烯醇缩丁醛改性的酚醛树脂胶黏剂配方见表 5.5-43。

表 5.5-43　聚乙烯醇缩丁醛改性的酚醛树脂胶黏剂配方

组分	质量份
酚醛树脂（60%乙醇溶液）	30
乙醇	36
聚乙烯醇缩丁醛	18
甲苯	16

利用丁腈橡胶的双键、氰基及羧基丁腈橡胶的羧基与酚醛树脂的羟甲基进行热化学反应，可制得丁腈橡胶改性酚醛树脂，同时兼具酚醛树脂的耐热性和丁腈橡胶的高弹性、剪切强度和剥离强度。以此为基料配制的酚醛-丁腈型胶黏剂见表 5.5-44，除具有价格低之外，还具有力学性能好、弹性高韧性好、剥离和抗冲击强度高、耐油、耐水、耐溶剂、耐疲劳、耐盐雾、耐高低温、耐冷热交变、耐湿热老化、耐大气老化性能良好等特点，是目前综合性能优异、用途广泛的一种重要的结构胶黏剂。广泛用于粘接金属、陶瓷、玻璃、皮革、木材、纸板、尼龙、织物、聚氯乙烯、酚醛塑料、玻璃钢、蜂窝结构、丁腈橡胶等多种材料。使用方式多为胶带、胶膜或胶液。

随着丁腈橡胶中丙烯腈的含量增加，与酚醛树脂的亲和力增大，分子间及分子内的作用力增强，粘接能力增大，在常温和高温下的剪切强度提高。因此，制备金属用结构胶黏剂多选用高丙烯腈含量的丁腈橡胶。如丁腈 40（丙烯腈含量 37%～42%、分子量约 25 万、门尼黏度为 70～80）。

表 5.5-44　部分酚醛-丁腈胶黏剂的配方及用途

牌号	配方组分	质量份	用途
J-01	酚醛-丁腈共聚物 钡酚醛树脂 没食子酸丙酯 醋酸乙酯	100 35 4.75 200	金属结构件、金属与非金属的粘接，使用温度 -50～150℃，短期可达 250℃
J-03	氨酚醛树脂 丁腈混炼胶① 氯化亚锡 没食子酸丙酯 醋酸乙酯	150 100 0.7 2 500	各种金属与非金属的粘接，使用温度 -50～150℃
J-04	钡酚醛树脂 丁腈混炼胶② 醋酸乙酯	300 100 500	各种金属、金属与非金属的粘接，尤其是刹车片和摩擦片的粘接。使用温度 -60～250℃（瞬时 300℃）
J-10	锌酚醛树脂 酚醛-丁腈共聚物 没食子酸丙酯 醋酸乙酯	30 100 4.75 300	各种金属结构件、金属与非金属的粘接。特别是宇航用金属结构件的粘接，使用温度 -120～120℃
J-15	甲组分：80%锌酚醛树脂醋酸乙酯溶液 乙组分：40%混炼丁腈橡胶醋酸乙酯溶液 丙组分：对氯苯甲酸	10 40 1	各种金属结构件的粘接。使用温度 -60～260℃
JX-5	氨酚醛树脂 丁腈橡胶（NBR3604） 正硅酸乙酯 轻质氧化镁 过氧化二异丙苯 醋酸乙酯	100 100 36 35 3 640	各种金属和非金属的粘接。使用温度 -60～150℃
JX-9	甲组分：80%锌酚醛树脂醋酸乙酯溶液 乙组分：40%混炼丁腈橡胶醋酸乙酯溶液	2.07 1	各种金属和非金属的高强度结构粘接。使用温度 -60～250℃
8 号胶	甲组分： 氨酚醛树脂 丁腈橡胶（NBR3604） 正硅酸乙酯 古马龙树脂 没食子酸丙酯 醋酸乙酯 乙组分：PAPI	 110 100 20 10 2 660 144	铝合金、不锈钢、镀锌钢板及其与丁腈橡胶之间的粘接，使用温度 -55～150℃

① 丁腈橡胶（NBR-3604）100，氧化锌 5，硬脂酸 0.5，促进剂 M1，硫黄 2。
② 丁腈橡胶（NBR-3604）100，炭黑 10，氧化锌 5，硬脂酸 0.5，没食子酸丙酯 1，硫黄 2。

利用环氧树脂的羟基和环氧基与酚醛树脂的酚羟基和羟甲基之间的反应，可制备酚醛-环氧胶黏剂。环氧树脂一般是采用高分子量的双酚 A 型固体树脂（环氧值小于 0.2）。酚醛树脂一般采用热固性酚醛树脂，羟甲基被烷基化了的热固性酚醛树脂能改善与环氧树脂的混溶性。两者的混配比例可在很大范围内变化，一般是酚醛树脂比环氧树脂过量 3～



5倍，提高酚醛树脂的比例有利于提高高温性能。配方中可加入大量的铝粉以改进胶黏剂的强度和耐热性，加入8-羟基喹啉酮或没食子酸丙酯作防老剂，加入乙酰基丙酮、邻苯二酚或砷、锰、钼的氧化物作降活性剂。

酚醛-环氧胶黏剂的固化条件一般为：压力0.3 MPa、温度170℃、时间2 h。具有良好的耐热性和粘接性能，但胶层脆性较大，不适于受冲击和剥离力作用的情况下应用。可用于铝合金、钢和玻璃钢等材料的粘接。

配方1（质量份）FPL878：热固性酚醛树脂160，Epon1007 20，羟基萘甲酸3，没食子酸丙酯1.5，溶剂20。

使用方法：涂胶表面，溶剂挥发后加压，于175℃下固化1 h。

配方2（质量份）Epon 422J：热固性酚醛树脂100，Epon1001 33，铝粉100，喹啉酮1。该配方多用于玻璃布载体胶膜，固化后室温抗剪切强度为14.0～21.0 MPa，在260℃下也有较好的抗剪切强度。

利用尼龙韧性较高、强度较大、耐热性较好等特点，用于改性酚醛树脂可以制备同时具有良好韧性、强度和耐热性能的酚醛-尼龙型胶黏剂。制备方法是首先用甲醛与尼龙反应制备羟甲基尼龙。羟甲基化使尼龙可溶于醇类溶剂，与酚醛树脂的混溶性也得到改善，对基材的粘接性能提高。羟甲基尼龙与氨基酚醛树脂、乙醇混合即得酚醛-尼龙型胶黏剂。基本配方（质量份）为：

氨基酚醛树脂	20
羟甲基尼龙	80
乙醇	250

其固化条件为：压力0.1～0.3 MPa，温度150～180℃，时间1～5 h。

该胶具有较高的粘接强度和较好的耐热老化性能，在150℃下能长期使用，可作为高温结构胶，用于各种金属材料的粘接。粘接铝合金的剪切强度常温为16.8～22.4 MPa，60℃为9.3～9.4 MPa，不均匀撕裂强度为480～520 N/m。

酚醛-氯丁型胶黏剂是由酚醛树脂、氯丁橡胶、配合剂等组成。使用形式有溶剂型和有载体或无载体的胶膜。溶剂型胶使用的溶剂有甲苯、氯烃、丁酮等或混合溶剂等，载体有玻璃布和尼龙布等。

普通的酚醛树脂与氯丁橡胶是不能混溶的，只有油溶性酚醛树脂如叔丁基酚醛树脂和萜烯改性酚醛树脂才能与氯丁橡胶很好地混溶，可共溶于甲苯。

氯丁橡胶分子结构中有双键存在，可与酚醛树脂发生反应，在硫化剂的作用下充分发生交联反应，从而提高强度和耐热性。

可用萜烯树脂或马古隆树脂作增黏剂，改进粘接性能；用氧化镁、氧化锑等可提高胶黏剂的耐热性。用萘胺类防老剂丁和防老剂甲或酚类防老剂SP等可提高胶层的热老化性能和胶液的贮存稳定性。

室温固化的非结构型酚醛-氯丁胶黏剂，如XY-401，可用于橡胶对橡胶、橡胶与金属、橡胶与玻璃以及其他材料的粘接，但强度较低。热固性酚醛-氯丁胶黏剂可作为结构胶黏剂使用，如粘接金属、玻璃、陶瓷和尼龙等，但耐温性能差。

配方例（质量份）

（1）SY-401胶（88#胶）

氯丁橡胶（54-1）	100	氧化锌	5
防老剂丁	2	促进剂TMTD	1
硫磺	0.5	氧化镁	8
叔丁酚醛树脂	100	乙酸乙酯、汽油	适量

固化条件：0.3 MPa/170℃/2 h。适用于金属粘接。

（2）FN303胶

甲组分：粘接型氯丁橡胶100、氧化锌4、氧化镁5、防老剂丁2。

乙组分：叔丁酚醛树脂100、氧化镁4、H_2O 0.5～1、甲苯650。

固化条件：20℃/150 h或70℃/8 h。适用于织物、橡胶与金属的粘接。

5 氨基胶黏剂

氨基胶黏剂是以氨基树脂为主体的胶黏剂。氨基树脂是由某些含有氨基或者酰胺基的单体与醛类化合物缩聚而成的。含有氨基或酰胺基的单体主要有脲、三聚氰胺、苯胺等，而醛类单体则主要是甲醛。氨基树脂根据合成原料的不同，可以分为脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂和三聚氰胺苯酚甲醛树脂等。氨基树脂最主要是应用在胶黏剂领域，如用于木材、装饰板、织物及纸张等的粘接。

5.1 脲醛树脂胶黏剂

5.1.1 组成与结构

脲醛树脂胶黏剂是以脲醛树脂为基料，加入固化剂和其他助剂调制而成。

脲醛树脂是以脲（尿素）和甲醛为原料经加成和缩合反应而生成的。尿素和甲醛均为反应活性较高的物质。根据反应条件的不同，如pH值，温度，反应时间，反应物摩尔比等，尿素与甲醛可反应产生不同结构及性能的产物，适应不同用途。用作胶黏剂的脲醛树脂，通常由尿素和质量分数为37%的甲醛水溶液以摩尔比1:（1.75～2）的比例，首先在微碱性条件下反应，主要形成单羟甲基脲或双羟甲基脲。然后在酸性条件下缩合而成。

为得到具有良好力学性能的脲醛树脂胶黏剂，在调胶时，通常还需加入其他助剂，如填料、增黏剂、甲醛吸收剂、防老剂、发泡剂等。

1）填料　填料可以防止脲醛树脂固化时发生收缩产生内应力，提高胶液的固含量和黏度，增加初粘性，提高胶接强度的耐久性，也可节约胶液消耗量、降低成本，还可避免胶液大量渗入木材孔隙引起胶合缺陷等。脲醛树脂胶黏剂可选用的填料有果壳粉、树皮粉、木粉、面粉、淀粉、高粱粉、红薯粉、血粉、豆粉、石英粉、高岭土、轻质碳酸钙等。填料的用量根据用途和要求确定，通常为液体树脂量的10%～100%。

2）增黏剂　基料脲醛树脂的初粘性较低，加入增黏剂，如聚乙烯醇、面粉、豆粉等，可提高胶黏剂的初粘性。

3）甲醛吸收剂　为降低胶黏剂甲醛释放量，需在调制脲醛树脂胶黏剂时加入5%～15%的甲醛吸收剂，如尿素、三聚氰胺、豆粉、面粉、白乳胶等。

4）防老剂　为提高脲醛树脂胶黏剂的耐老化性能，需在调胶时加入防老剂，如1%～5%的聚乙烯醇或15%～20%的聚醋酸乙烯酯乳液等。

5）发泡剂　加入发泡剂可形成泡沫胶，防止胶液过多地渗入木材内部造成局部缺胶，同时节约胶料，降低成本。常用的发泡剂有血粉、拉开粉等，通常用量为树脂胶液质量的0.5%～1%。

5.1.2 性能及改性

脲醛树脂胶黏剂具有较好的黏合强度，良好的耐热、耐光、耐腐蚀和电绝缘性能，低分子量的聚合物能溶于水，可用水作介质，不需要用有机溶剂，在常温或加热条件下均能较快固化，固化后颜色较浅，不会污染制品，阻燃性能好，不易燃烧等优点。但因其存在着游离甲醛含量高、耐水性差、脆性大、易老化、初粘性差等缺点，对脲醛树脂胶黏剂



进行的改性处理，则主要集中在以下几个方面。

1）降低游离甲醛含量　甲醛是一种刺激性强的有毒气体，降低脲醛树脂粘接材料的甲醛释放量是近年来脲醛树脂胶黏剂研究的重点方向之一。研究结果显示最经济的方法是降低基料合成单体：尿素与甲醛的摩尔比，当两者的摩尔比为1:（1.3~1.4）时，游离甲醛的含量可低于0.4%。但若尿素用量过多，会导致树脂水溶性下降，胶液稳定性变差。

采用多次缩合和中低温合成工艺，分批加入尿素，加入甲醛吸收剂；或在树脂合成结束后，加入氧化剂，如过氧化氢、过硫酸盐等，将甲醛氧化成甲酸等方法；都可有效地降低胶液甲醛释放量。

2）提高耐水性　通过加入少量的三聚氰胺、苯酚或间苯二酚等单体，和尿素一道与甲醛缩合制得改性脲醛树脂，以其为基料配制的胶黏剂可显著提高耐水性、耐热性、力学强度和耐老化性能。

在配制胶黏剂时，加入少量酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂或聚醋酸乙烯酯等也能提高脲醛树脂胶黏剂的耐水性。例如15%~20%聚醋酸乙烯酯乳液与脲醛树脂混合制得的胶黏剂，在水中的溶解度仅为1%~2%，而相应的脲醛树脂胶黏剂溶解度为9%；同时改性后的胶接强度可提高1.2~1.4倍。

配制胶黏剂时，加入硫酸铝、磷酸铝等作为交联剂，或加入木粉、面粉、豆粉、氧化铁、膨润土等填料都可提高其耐水性。

3）改善韧性　脲醛树脂性脆，使用其生产的胶合板易龟裂、翘曲、开胶，使用寿命缩短。配胶时加入聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚醋酸乙烯酯乳液、VAE乳液、丙烯酸酯类共聚乳液等可增加其韧性，同时也可提高初粘性和耐老化性。经增韧的脲醛树脂胶黏剂，除用于木材胶接外，还可用于橡胶、塑料或陶瓷的胶接。

4）减小收缩性　脲醛树脂固化收缩率较大，胶层产生内应力，容易产生裂纹，使粘接强度下降。在胶液中加入一些填充剂如面粉、淀粉、血粉和α-纤维素粉、木粉、豆粉等。可降低脲醛树脂固化时的收缩率。糠醇树脂改性脲醛树脂对防止固化收缩引起的裂纹最为有效，但成本较高。

5.1.3 应用及配方

脲醛树脂胶黏剂为国内外使用量最大的胶黏剂品种，占中国木材工业用胶黏剂总量的68%~71%，主要用于刨花板、胶合板、纤维板等各种人造板材以及家具制造、室内装修等。此外，脲醛树脂胶黏剂还可用于砂粒黏合制造砂芯、作织物整理剂、复合材料制造等。

配方一（质量份）：

脲醛树脂（固含量为68%，pH在7.0~8.5）	300
氯化铵水溶液（20%）	3~5

该配方胶黏剂可室温或加热固化，用于竹木制品或纺织器材的粘接。

配方二：长城751胶（见表5.5-45）

表5.5-45　长城751胶

甲组分		乙组分	
物质	质量份	物质	质量份
聚乙烯醇（1799）	75	聚乙烯醇（1799）	100
脲醛树脂	150	氯化铵	10
水	适量	水	适量

注：甲、乙组分按1比1配胶，室温24 h固化。

该胶初粘接力大，耐各种溶剂、植物油、矿物油等。可用于聚苯乙烯泡沫塑料、聚氯乙烯泡沫塑料、各种纸制品、木材等的粘接。

5.2 三聚氰胺甲醛树脂胶黏剂

5.2.1 组成与结构

三聚氰胺甲醛树脂胶黏剂是以三聚氰胺甲醛树脂为基料，配合固化剂和助剂等组成的胶黏剂。

三聚氰胺甲醛树脂是以三聚氰胺与甲醛为原料经加成和缩聚反应而生成。三聚氰胺分子具有三个胺基，在加成反应阶段能与过量的甲醛分子反应，生成六羟甲基三聚氰胺。然而，实用性的三聚氰胺甲醛树脂在加成反应阶段常由1 mol三聚氰胺与2~3 mol甲醛在弱碱性（pH=7~9）介质中反应生成稳定的羟甲基三聚氰胺。

加成反应阶段生成的羟甲基三聚氰胺，在酸性介质中能缩聚形成可溶性亚甲基或醚键连接的低聚物，其中以醚键连接的结构为主。

上述的可溶性低聚物经加热固化反应，形成不溶不熔的热固性树脂。

三聚氰胺树脂的固化与脲醛树脂类似，通常采用的固化剂同样是氯化铵。也与脲醛树脂一样，可以加入淀粉、酪素等作增稠剂。其pH值调节剂常用三乙醇胺、硼砂或六次甲基四胺等。

5.2.2 性能及改性

三聚氰胺树脂胶黏剂的优点在于：

1）胶层无色透明，光泽好，无毒，难燃；

2）硬度大，粘接强度高，耐磨性能好；

3）耐水性能优良，尤其是耐沸水性优异；

4）耐热性、耐老化性能好；

5）光学性能、耐污染性、抗霉菌性能好；

6）耐化学药品性和电绝缘性较好；

7）室温或加热情况下均可固化，加热固化时可不加固化剂。

三聚氰胺甲醛树脂胶黏剂的最主要缺点固化后胶层脆性较大。通常使用的改性方法是用乙醇、甲醇、甲苯磺酰胺或鸟粪胺等化合物与三聚氰胺羟甲基或其衍生物发生化学反应，封闭一些活性基团，使交联度下降，从而使树脂固化后韧性增加。在合成三聚氰胺甲醛树脂时加入聚乙烯醇与三聚氰胺和甲醛进行共缩聚，也可增加树脂的韧性。加入硫脲、甲基葡萄糖苷、氨基甲酸乙酯、聚酰胺、水溶性聚酯等也能降低脆性。

为了降低三聚氰胺甲醛树脂胶黏剂的成本，可加入适量尿素与三聚氰胺和甲醛进行共缩聚。加入糖和甘油等含羟基物质，能提高树脂的稳定性。加入虫胶片乙醇溶液可以提高热稳定性。

三聚氰胺树脂胶黏剂主要用于制造耐水和耐久性的胶合板和层压板，还可用于粘接竹、木制品及合成纤维织物等。

三聚氰胺树脂可以作为其他胶黏剂的改性剂使用，如用于提高脲醛树脂胶黏剂的耐水性和耐候性，提高酚醛树脂其在弱酸介质中的固化速度，聚醋酸乙烯乳液耐水性改性剂和丙烯酸酯乳液的交联剂；还可用作织物、皮革、纸张等的处理剂等。

5.2.3 配方

表5.5-46　对甲苯磺酰胺改性的三聚氰胺树脂胶黏剂合成配方

组成	质量份	组成	质量份
三聚氰胺	100	水	44
甲醛溶液（37%）	193	乙醇（95%）	15.3
对甲苯磺酰胺	13.7		



合成工艺：将甲醛溶液和水加入反应釜中，搅拌，用30%的氢氧化钠溶液调节 pH 值在 8.5～9.0 范围。加入三聚氰胺，在 20～30 min 内升温至 84～86℃，反应 30 min 后测定混浊度（指 3 ml 反应液和 47 ml 蒸馏水组成的溶液，从透明溶液到出现浑浊时的温度）。当反应液混浊度达到 29（夏季）～32℃（冬季）时，立即加入乙醇和对甲苯磺酰胺，并迅速降温至 65℃。在 60～64℃下保持 30 min，立即冷却至 35℃，用 30%的氢氧化钠溶液调 pH 值到 8.5～9.0，出料。得到透明黏性胶液，固含量为 46%～48%，黏度（20℃）30～45 mPa·s，游离甲醛含量≤1%，pH 值 8.5～9.0。

表 5.5-47　聚乙烯醇改性的三聚氰胺树脂胶黏剂配方

组 成	质量份	组 成	质量份
三聚氰胺	100	水	32
甲醛溶液（37%）	180	乙醇（95%）	75
聚乙烯醇 100	2.5		

尿素改性三聚氰胺树脂胶黏剂配方见表 5.5-48。合成工艺：将甲醛溶液加入反应釜中，开动搅拌，依次加入尿素、三聚氰胺、六次甲基四胺。在 30 min 内升温至 69～71℃，保温反应 30 min，加入乙醇，再在 69～71℃，保温 1.5 h 后冷却至 35℃，出料。得到外观为无色透明的黏性液体，固体含量 44%～48%，黏度 10～15 mPa·s，pH 值为 7.0～7.5。

表 5.5-48　尿素改性三聚氰胺树脂胶黏剂配方

组 成	质量份	组 成	质量份
三聚氰胺	36.6	六次甲基四胺	14
甲醛溶液（37%）	277	乙醇（95%）	120
尿素	100		

6　聚氨酯胶黏剂

以多异氰酸酯或其反应产物为基料的胶黏剂称为聚氨酯胶黏剂。聚氨酯胶黏剂中含有活性很高的异氰酸酯基和极性很强的氨基甲酸酯基，因而对金属、橡胶、织物、皮革、木材、陶瓷、玻璃、塑料等多种材料都有优良的粘接性能。同时，聚氨酯大分子链之间以及与被粘物之间可形成氢键结合。因而聚氨酯胶黏剂粘接强度高，耐磨和耐溶剂性能优良。

6.1　组成与结构

聚氨酯胶黏剂是由聚氨酯类基料和固化剂组成，也可添加多种助剂以提高其性能。

6.1.1　聚氨酯类基料

根据所使用的基料不同，聚氨酯胶黏剂可分为多异氰酸酯胶黏剂、预聚体类胶黏剂和封端类胶黏剂三种。

1）多异氰酸酯胶黏剂　此胶的黏料为多异氰酸酯单体。常用的有三苯基甲烷三异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯二聚体、甲苯二异氰酸酯三聚体、二苯基甲烷-4，4′-二异氰酸酯、多苯基多次甲基多异氰酸酯等。

此胶的分子结构中含有大量的活泼—NCO 基，可与被粘接材料表面的极性基团反应，在被粘接材料界面上生成交联结构，使其粘接强度显著提高。因此对橡胶、金属、皮革、塑料、纤维等材料有很高的粘接力。

2）预聚体类胶黏剂　多异氰酸酯以摩尔比为 2∶1 的比例与两端为羟基的聚酯或聚醚反应，可制得以—NCO 基团封端的聚氨酯预聚体。该预聚体即是预聚体类胶黏剂的黏料重要成分之一。反应式可表示为

$$\mathrm{OCN{-}R{-}NCO + HO{-}R{-}OH + OCN{-}R{-}NCO}$$

$$\longrightarrow \mathrm{OCN{-}R{-}NH{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}R{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH{-}R{-}NCO}$$

预聚体两端的—NCO 基团仍然保持有相当高的反应活性，可与水、羟基或胺基化合物等继续反应而固化。根据固化方式此胶可分为单组分聚氨酯预聚体胶和双组分聚氨酯预聚体胶两类。

单组分聚氨酯预聚体胶黏剂是由上述预聚体为基料组成的。此胶在常温下遇到空气中的潮气即产生固化，属湿固化型胶黏剂，可室温固化，也可加热固化。单组分聚氨酯预聚体胶黏剂使用方便，具有良好的韧性。

双组分聚氨酯预聚体胶黏剂是由上述聚氨酯预聚体加上作为固化剂组分的聚酯多元醇组成的。两组分混合后即发生化学反应而固化，固化物具有优良的粘接力。双组分胶层的物理性能，随采用原料不同而变化。

3）封端类胶黏剂　用苯酚或其他羟基化合物将活泼的端异氰酸酯基暂时封闭，使之对水稳定，解决贮存时的吸潮问题。封闭了的聚氨酯化合物是此类胶黏剂的基料，可配制成水溶液或乳液型胶黏剂使用。粘接时只要将温度升高至150℃以上，使苯酚等封闭剂游离而去，活泼的端异氰酸酯基便可再生，与活性氢化合物（如水、多元醇等）发生化学反应，生成聚氨酯树脂固化物。

6.1.2　助剂

助剂在聚氨酯胶黏剂中的作用是提高性能或降低成本。选择助剂的种类及用量应根据实际用途而定。

1）溶剂　可用于聚氨酯胶粘剂的溶剂有酮类（丙酮、甲乙酮、环己酮）、芳香烃（甲苯、二甲苯）、四氢呋喃、氯化烃（三氯乙烷、二氯甲烷）、低级烷基酯（乙酸乙酯、乙酸丁酯）以及二甲基甲酰胺等。常用混合溶剂调节溶解性和挥发性，以适应不同胶接工艺的要求。以水为溶剂的聚氨酯胶黏剂可以消除有机溶剂的污染，是发展方向。

2）填料　为降低聚氨酯胶黏剂成本，或提高胶层的胶接强度、耐热性，或改善胶层的膨胀、收缩率等性能，可加入适当填料。常用的填料有二氧化钛、碳酸钙、陶土、炭黑、二氧化硅、滑石粉、木粉、水泥、硅酸锆、铝粉、聚合物粉末等有机、无机物质。

3）改性剂　为改进聚氨酯胶黏剂的某些特性如初黏性等，有时需向胶黏剂中添加其他树脂。如环氧树脂、丙烯酸树脂、聚苯乙烯树脂、聚酯树脂、松香树脂、酚醛树脂、萜烯酚醛树脂、二甲苯树脂、改性聚醋酸乙烯酯树脂、硝化纤维素等。

4）偶联剂　添加硅或钛偶联剂可改善聚氨酯胶黏剂对被粘物质的粘接性，提高胶接强度和耐湿热性等。

5）其他助剂

① 触变剂　气相白炭黑（2#、4#）等；
② 着色剂　颜料、染料；
③ 表面活性剂　有机硅、丙烯酸酯等；
④ 光稳定剂　取代的苯并三唑、二苯甲酮等；
⑤ 抗氧剂　位阻胺类、位阻酚等；
⑥ 增塑剂　如邻苯二甲酸二辛酯、氯化石蜡等；
⑦ 水解稳定剂　碳化二亚胺等；
⑧ 热稳定剂、防霉剂等。

6.2　性能与改性

聚氨酯胶黏剂分子结构中含有氨基甲酸酯基（—NH-COO）和异氰酸酯基（—NCO），具有高度的极性和反应活性，属化学反应型胶黏剂。可以和各种含活泼氢的基材形成牢固的化学键结合和物理键合，因而其粘接强度很高。特别是适合于金属与橡胶、橡胶与织物、金属与塑料、塑料与塑料等材料的粘接。

聚氨酯胶黏剂具有以下优点：

① 粘接力强、适用范围广，聚氨酯胶黏剂可以粘接多孔性材料，也可以胶接表面光洁的材料，既可粘接非极性材料，也可粘接极性材料，以及不同类材料间的互粘。

② 多异氰酸酯胶黏剂中所用的基料是低相对分子质量的多异氰酸酯，可溶于大部分的有机溶剂，易于扩散到被粘接材料表面及内部，与极性基团反应生成交联结构，从而获得优良的粘接性能。

③ 胶黏剂硬度广泛可调，可以根据不同的用途和性能要求，选用不同原料，设计聚氨酯的分子结构和形态结构，制备出从柔软到坚硬的一系列不同软硬度的胶黏剂，满足不同被粘材料以及不同应用领域的胶接要求。

④ 可常温固化，初始强度大，胶接工艺简便，可操作性好。

⑤ 耐低温性能卓越，在低温下其剥离强度不但不下降反而增大，这是其他胶黏剂所不具备的。

⑥ 具有优良的耐腐蚀性、耐霉菌性和耐水解性能。

⑦ 胶膜坚韧、冲击强度和剥离强度高。

⑧ 耐挠曲性、耐油、耐磨性等优良。

聚氨酯胶黏剂的缺点在于：

① 聚氨酯胶黏剂中含有—NCO，有一定的毒性。

② 固化时间较长。

③ 对水十分敏感，粘接时尽量避免与水接触，在相对湿度高于 70% 时不能进行粘接。

④ 对醇活泼，不可选用醇类溶剂对被粘物进行表面清洗。

⑤ 粘接强度偏低，不能作结构胶使用。

⑥ 聚氨酯胶黏剂的使用温度偏低，不适宜在高温或湿热环境中使用。

对于不同的基材、不同的应用领域或环境，对聚氨酯胶黏剂有一些特殊要求，如在工业化生产线上使用的聚氨酯胶黏剂，要求快速固化；复合软包装薄膜用的聚氨酯胶黏剂，要求耐酸耐水解；其中耐蒸煮软包装用胶黏剂还要求一定程度的高温粘接力。

6.2.1　提高耐高温性能

聚氨酯胶黏剂普遍耐高温性能不足。若要在特殊耐温场合使用，可通过以下几个途径提高其耐热性：

① 采用含苯环的聚醚、聚酯和异氰酸酯原料；

② 提高组成硬段的异氰酸酯及扩链剂的含量；

③ 提高固化剂用量；

④ 采用耐高温热解的多异氰酸酯（如含异氰脲酸酯环的），或在固化时产生异氰脲酸酯键；

⑤ 用比较耐温的环氧树脂或聚砜酰胺等树脂与聚氨酯共混改性。

6.2.2　提高耐水解性

聚酯型聚氨酯胶黏剂的耐水解性较差，可添加水解稳定剂（如碳化二亚胺、环氧化合物等）进行改善。为了提高聚酯本身的耐水解性，可采用长链二元酸及二元醇原料（如癸二酸、1，6-己二醇等），有支链的二元醇如新戊二醇原料以提高聚酯的耐水解性。聚醚的耐水解性较好，有时可与聚酯并用制备聚氨酯胶黏剂。在胶黏剂配方中添加 0.5% ~ 5% 的有机硅偶联剂也能提高胶粘层的耐水解性。

6.2.3　提高固化速度

提高固化速度的主要方法是使聚氨酯胶黏剂有一定的初粘力，即粘接后不再容易脱离。提高主剂的分子量、使用可产生结晶性聚氨酯的原料是提高初粘力和固化速度的有效方法。加入少量三乙醇胺或二乙胺基乙醇这类有催化性的交联剂，也有助于提高初粘力。添加催化剂也是加快固化的主要方法。此外，通过甲基丙烯酸羟丙酯等在聚氨酯链中引入双键，使用时以 UV 光照引发，也可得到快速固化的胶黏剂。

6.2.4　降低游离 NCO

用端羟基多元环氧化合物与端异氰酸酯基聚氨酯预聚物反应，可制得环氧基聚氨酯，然后再与多胺化合物配制成改性聚氨酯胶黏剂。该胶黏剂兼具环氧树脂和聚氨酯的优异性能，几乎不含游离异氰酸酯，毒性小，固含量高，储存稳定性良好，对环境潮气不敏感，可常温固化，也可低温固化。

NCO—R—NCO+2HO—R′—N[CH_2—CH—CH_2 (—O—)]$_2$ ——→

[H_2C—CH—CH_2 (—O—)]$_2$NR′—O—C(=O)—HN—R—NH—C(=O)—O—R′—N[CH_2—CH—CH_2 (—O—)]$_2$

6.3　用途

聚氨酯胶黏剂性能卓著，对极性材料、非极性材料、多孔性材料、表面光滑的材料都具有优良的粘接性，用途十分广泛。

1）用于塑料、橡胶、陶瓷、木材、织物、云母、纸张、皮革、钢、不锈钢、铝、金属箔、玻璃等材料本身以及相互之间的粘接。如硬质聚氯乙烯板材与钢板的粘接，制备 PVC-钢复合管材和防腐用复合板材。如将塑料粘到铸铁导轨上，减少导轨的磨损。

2）用于软包装材料复合、织物层压、材料复合、静电植绒、无纺布制造、橡胶制品及多孔材料的胶接等。

3）利用其优异的高弹性，用于振动部件或场合的粘接，如扬声器震动系统的粘接。

4）其卓越的耐低温性能，解决了宇航业中低温密封难题。

5）在新型制鞋工业中，对聚氨酯泡沫塑料、耐磨性聚氨酯弹性体、丁腈橡胶、SBS 橡胶、人造革以及含有大量增塑剂的聚氯乙烯等各类制鞋材料均具良好的胶接性。

6）利用其固化时的发泡和溶胀的特性，聚氨酯胶黏剂可用作密封剂来填补缝隙，在地下工程、房屋建筑等方面被大量采用。也可用于车辆装配上耐油性密封。

7）利用它的耐磨性，用于塑料地板的胶接和运动场、飞机场跑道的胶接和修补。



8）在铸造、低温工程、电子、电器和磁记录材料等方面也已普遍应用。

9）水性聚氨酯胶黏剂的出现，革新了木材加工工艺，解决了环境污染难题。

6.4 主要种类及配方

聚氨酯胶黏剂从基料类型分为三大类，结合其应用特征可进一步细分为多异氰酸酯胶黏剂、双组分胶、单组分胶、发泡型胶、压敏胶、密封胶等类型。

6.4.1 多异氰酸酯胶黏剂

此胶的主要成分为多异氰酸酯单体，配上适当的溶剂即成为胶黏剂成品。常以成品胶供货。国内现有主要牌号有钢-橡胶粘接用 JQ-1，鞋用胶 JQ-4、J-619、苯基甲烷二异氰酸酯胶、四异氰酸酯胶等。

配方例 1　JQ-1 胶（质量份）

三苯基甲烷三异氰酸酯　20，　二氯甲烷　80

用途：金属与皮革、橡胶、织物或塑料的粘接。

配方例 2　MDI-50 及 Hylene M-50（质量份）

二苯基甲烷 4，4'-二异氰酸酯（MDI）　50，　氯苯或邻二氯苯　50

用途：用作氯丁橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶、人造丝、棉织物、尼龙以及金属的粘合。

6.4.2 双组分聚氨酯胶黏剂

双组分聚氨酯胶黏剂是聚氨酯胶黏剂中品种最多、用量最大、用途最广的一大类产品。一般是由分别包装的甲、乙两个组分组成，故而得名。甲组分（也称主剂）一般为羟基组分，乙组分（也称固化剂）为含游离异氰酸酯基团的组分。也有主剂为端基 NCO 的聚氨酯预聚体，固化剂为低分子量多元醇或多元胺的双组分聚氨酯胶黏剂。使用前，甲乙组分按一定比例混合，在室温或加热条件下固化生成聚氨酯树脂。双组分聚氨酯胶黏剂有溶剂型和非溶剂型两类。

配方例 1　通用双组分聚氨酯胶黏剂（101 胶）

甲组分：端羟基线型聚酯丙酮液 100（质量份）。

乙组分：聚酯改性 TDI 醋酸乙酯液 10～50（质量分）。

用途：金属、塑料、皮革、橡皮和海绵等材料的粘接。

配方例 2　普通包装用复合薄膜聚氨酯胶黏剂（质量份）

甲组分：聚己二酸-二甘醇酯（分子量 2 000，酸值 0.5 mgKOH/g）130 份，TDI　28.3 份，1，4-丁二醇 8.8 份，醋酸乙酯 167 份。

乙组分：TDI 43.5 份，TMP　10.2 份，醋酸乙酯　18.3 份。

胶液配制：甲组分∶乙组分 = 10∶1。

配方例 3　耐中温（121℃）蒸煮杀菌复合薄膜聚氨酯胶黏剂（质量份）

甲组分（主剂）：对苯二酸二甲酯 194.2，乙二醇 124，新戊二醇 208.3，三氧化锑 0.14，醋酸锌 0.2。

乙组分（固化剂）：聚氧化丙烯二醇（M_n1000）500，MDI 250。

胶液配制：主剂∶固化剂∶均苯四酸酐 = 100∶10∶1。

用于聚酯薄膜、铝箔及未拉伸聚丙烯薄膜之间的依次黏合。

配方例 4　纸塑复合用聚氨酯胶黏剂（质量份）

主剂（蓖麻油-TDI 改性物）：蓖麻油　61.5 份，TDI（80/20）9.4 份，　醋酸乙酯　23 份，甲苯　34.5 份

固化剂：TDI（80/20）52.2 份，TMP　13.4 份，醋酸乙酯　35.3 份。

胶液配制：主剂∶固化剂 = 4∶1。

纸塑复合是指印刷彩印纸与塑料薄膜粘合在一起，制成纸塑薄膜。采用的塑料薄膜是聚丙烯薄膜或聚酯薄膜，一般的胶黏剂难以粘合，而用聚氨酯胶黏剂可获得满意的结果。

聚氨酯超低温胶黏剂（表 5.5-49）耐低温性能特别优秀，其低温剪切强度大大超过其他胶黏剂，而且温度越低，强度越高。在液氮介质中（－196℃），仍可承受长时间的振动，耐疲劳性能远远超过其他胶黏剂。

此胶已广泛应用于民用工业和航空工业。如各种民用制氧、致冷设备中材料的粘接、超导研究中材料的粘接、现代宇航器上热防护层和绝热层的粘接等。国内牌号有 DW-1 和 DW-4 等。

配方例 5　DW-1 胶

主剂：三羟基聚氧化丙烯多元醇与异氰酸制成的预聚体 100 份

固化剂：MOCA25 份

溶剂：丙酮 60～80 份

配方例 6　DW-3 胶

主剂：四氢呋喃聚醚多元醇-环氧树脂-异氰酸酯预聚体 100 份

固化剂：590 树脂 20 份、KH-550 4 份、表面活性剂 2～5 份、丙酮 35～55 份

表 5.5-49　DW 系列超低温聚氨酯胶黏剂的性能

项 目	温度/℃	DW-1 胶	DW-3 胶	DW-4 胶
剪切强度/MPa	室温	9.3	8.5	13.0
	－196	20.9	24.5	20.0
不均匀扯离强度/kN·m^{-1}	室温	20.6	17.4	—
伸长率/%	室温	45.5	50	—

6.4.3 单组分聚氨酯胶黏剂

单组分聚氨酯胶黏剂的优点是使用方便，可以避免双组分聚氨酯胶黏剂在调胶过程中混合和计量操作的麻烦，及可能出现的误差。单组分聚氨酯胶黏剂主要有以下几类：①端异氰酸酯基聚氨酯预聚体：湿固化型、无溶剂型；②封闭型聚氨酯：加热固化型；③丙烯酸酯-聚氨酯：光或射线固化型、厌氧固化型；④热塑性聚氨酯：溶剂型、水基型、热熔型和反应性热熔型。其中，湿固化型聚氨酯胶黏剂是主流。

湿固化型聚氨酯胶黏剂是由过量的二异氰酸酯与聚酯或聚醚多元醇反应而得，预聚体中异氰酸酯总含量一般为 2%～10%。当暴露于空气中，即与空气中的微量水分子发生反而固化。在粘接时也能与被粘物表面的吸附水进行化学反应，形成脲键结构。

该类产品较多，应用也较广泛。可用作软木碎屑的粘接、聚氨酯浇注型橡胶的基料、建筑用聚氨酯防水材料的黏料、田径运动场地塑胶跑道胶面层的黏料、聚氨酯密封胶黏剂的黏料等。湿固化型聚氨酯胶存在着固化太慢、固化反应产生的 CO_2 气体造成胶层出现微量气泡而影响黏合强度等缺点。

湿固化型聚氨酯胶黏剂配方例如下。

合成预聚体的组分：

高活性聚醚多元醇（分子量 5500）2 556 份

PAPI（平均官能度 2.1）5 108 份

苯乙烯 568 份

丙烯腈 568 份

制备方法：将多元醇与 PAPI 在 100℃反应，制得预聚体。在 3 h 内缓慢加入苯乙烯和丙烯腈的混合液，每隔 1 h 加入 28 份 AIBN，最后再反应 2 h。于 120℃减压脱除未反应



单体，制得外观为浅褐色不透明的黏稠液体，—NCO 含量 12.9%。

胶黏剂的配制：取上述预聚体 100 份，加入炭黑 20 份和惰性填料 2.5 份，混合均匀。

6.4.4 封闭型胶黏剂

封闭型单组分聚氨酯胶黏剂是指用某些封闭剂如苯酚等将—NCO 基团暂时保护起来，使其在室温下没有反应活性，使用时可在一定温度下发生解离，释放出活性异氰酸酯基团，再与多元醇、水等活性氢化合物反应生成聚氨酯。此胶可制成水分散液，与间苯二酚-甲醛胶乳混合制成的胶，可用于帘子线与橡胶的粘接。

封闭的多异氰酸酯或预聚体的制备

1）苯酚封闭的 TDI-TMP 加成物制备　将苯酚溶于醋酸乙酯中，苯酚过量 2%～5%，按摩尔数加入 TDI-TMP 加成物的溶液，加热至 100℃，保持数小时（也可加入少量叔胺促进反应）。取样以丙酮稀释，倒入苯胺而无沉淀析出时，表明异氰酸酯已完全封闭，便可蒸除溶剂，得到固体产品。软化点 120～130℃，有效—NCO 基含量 12%～13%。此加成物是封闭型聚氨酯中常用的交联剂，结构为

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \mathrm{NHCOOC_6H_5} \\
\qquad\ \mathrm{CH_2OC(=O)-NH-C_6H_3-CH_3} \\
\qquad\ \ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \mathrm{NHCOOC_6H_5} \\
\mathrm{CH_3CH_2-C-CH_2O-C(=O)-NH-C_6H_3-CH_3} \\
\qquad\ \ | \\
\qquad\ \mathrm{CH_2OC(=O)-NH-C_6H_3-CH_3} \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \mathrm{NHCOOC_6H_5}
\end{array}
$$

2）苯酚封闭的 TDI 三聚体制备　先将 3 mol TDI 与 3mol 苯酚在 150℃反应，在 TDI 的 4 位上生成氨酯。再在催化剂作用下，于 160℃完成三聚反应。产品溶于醋酸乙酯和丙酮。因其稳定的三聚异氰酸酯环，比上述苯酚封闭的 TDI-TMP 加成物的耐热性高。其结构式如下

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{C_6H_5-O-C(=O)-NH-C_6H_3(CH_3)-N} \quad \mathrm{C{=}O} \quad \mathrm{N-C_6H_3(CH_3)-NH-C(=O)-O-C_6H_5} \\
\mathrm{O{=}C} \qquad \mathrm{C{=}O} \\
\mathrm{N} \\
| \\
\mathrm{C_6H_3(CH_3)-NH-C(=O)-O-C_6H_5}
\end{array}
$$

3）丁酮肟封闭的预聚体的制备　经脱水处理的聚己二酸一缩二乙二醇酯（羟值 98 mgKOH/g，酸值 1.4 mgKOH/g）100 份，TDI（80/20）30 份、甲苯 35 份，于 100～110℃反应 1.5 h，得到含 NCO 端基的预聚体溶液。再加入 15 份丁酮肟，于 100℃反应 5 h，得封闭型预聚体。

4）甲酚封闭的预聚体的制备　将 104 份 TDI 与 30 份甲苯加入反应器中，并升温至 100～110℃，慢慢加入 100 份聚酯多元醇，保温 90 min 后，再加 33 份间甲酚，于 100～110℃反应 6 h 得封闭型聚氨酯预聚体。

封闭型聚氨酯乳液胶黏剂的制备例如下。

将封闭的多异氰酸酯或预聚体配以适当的聚酯或聚醚多元醇，或小分子多元醇、填料、添加剂等即得到单组分聚氨酯胶黏剂。其品种有无溶剂型、溶液型、水性胶黏剂等。

封闭型聚氨酯乳液胶黏剂配方例（质量份）：

甲酚封闭型聚氨酯预聚体	100	水	400
辛基酚聚氧乙烯	1	磷酸二氢钠	1

该配方用于聚对苯二甲酸乙二醇酯轮胎帘线与天然橡胶黏合，180℃固化 15 min。

6.4.5 热熔胶

聚氨酯热熔胶弹性好、强度高、耐溶剂性能良好。目前已用于织物、皮革等材料的粘接。用于织物无线缝合时，对涤纶、棉布以及其他柔软多孔的纺织品粘接力强、手感柔软、耐老化、耐水洗。此外，还可用于粘接玻璃。

聚氨酯热熔胶制备例如下。

以甲苯作溶剂，将脱水后的聚酯二醇（分子量 2000）、MDI 按摩尔比 1:1，投入反应瓶内，于 110～115℃下反应 2～2.5 h，加入适量的醋酸乙酯调节黏度，制得固含量为 30% 的胶液。将胶液在玻璃板上刮膜，自然干燥，24 h 后得热熔胶胶膜。可用于纺织品与玻璃的黏合。

6.4.6 乳液胶

聚氨酯乳液胶黏剂分散性好，贮存期长。可用于纺织工业，作无纺布、织物植绒及织物层压粘接。还可用于 PVC 软薄膜、建筑材料等的粘接。

阴离子型水性聚氨酯胶黏剂的配方及制备。

聚氨酯乳液制备：首先将聚氧化丙烯二醇（M_w 约 2000）285 g、二羟甲基丙酸 20 g 的混合物加热至 130℃，溶解。冷却到 60℃，分批加入 TDI 96g。在 70℃搅拌反应数小时，得聚氨酯预聚体，NCO 含量 5.5%。将 15g 三乙胺溶解于 670 g 冰水中，并用涡轮式搅拌机搅拌，缓缓加入上述预聚体，分散得到固含量 37% 的聚氨酯乳液。

水性聚氨酯胶黏剂的制备：在 75 g 上述乳液中加入 28% 氨水 0.5 ml、水 12.5 g 及 4.78 g 聚丙烯酸类增稠剂 Acrysol ASE-60，搅拌均匀，得到固含量 31.5%，黏度 38.5 Pa·s 的水性聚氨酯胶黏剂。

阴离子型水性聚氨酯胶黏剂可应用于织物粘接，特别是层压织物和植绒。

6.4.7 发泡型聚氨酯胶黏剂

单组分发泡型聚氨酯胶黏剂（MPU 胶）是通过空气中潮气或水固化的一种胶黏剂。合成阶段主要是羟基与异氰酸酯基反应，固化阶段主要是水与异氰酸酯基反应生成胺基，胺基再与异氰酸酯基反应生成脲，同时产生 CO_2 气体而发泡。其特点是使用工艺简单、贮存运输方便、性能优异。固化后具有类似橡胶的弹性、又具有与塑料相近的高强度，同时也具有良好的耐低温、耐油、耐水、耐化学腐蚀、耐冲击、耐臭氧性能和电绝缘性。广泛应用于汽车、造船和建筑等工业部门，粘接 PVC 贴塑钢板与岩棉等。

双组分发泡型聚氨酯胶黏剂是通过两组分的化学反应固化形成泡沫性胶层。使用时，将甲乙组分按一定比例混合，充分搅拌，均匀地涂布到被粘接材料表面，夹紧固定放置 24 h，即可完全固化成泡沫体。适用于超低温条件下的粘接，用于泡沫塑料之间及其与金属之间的粘接，使用方便。也可用于制造各种金属与塑料的复合材料。

6.4.8 压敏胶黏剂

压敏胶通常由橡胶或丙烯酸酯制成。橡胶型压敏胶黏剂耐候性、耐老化性、耐热性一般较差。聚丙烯酸酯型压敏胶黏剂耐热性也不高，经蜜胺树脂改性后最多达 100℃。而聚氨酯压敏胶具有较好的耐热性和粘接性能，耐热性可达 120℃。

聚氨酯压敏胶是由聚醚多元醇与二异氰酸酯反应生成。

早期的聚氨酯压敏胶为溶剂型，后来发展为非溶剂型和乳化型。此胶耐低温、耐溶剂、耐水解以及黏合强度等性能优良，但成本高。因此一般用于性能要求较高的被粘接材料制品。压敏胶带常用的基材有纸张、织物以及塑料薄膜。目前最常用的有无溶剂压敏胶和水下压敏胶。

无溶剂压敏胶带一般采用聚酯薄膜为基材，涂敷厚度为 0.025 mm，在 150℃加热固化 15 min 便制得粘接性能优良的压敏胶带。

水下压敏胶主要应用于水中，也适用于干燥面的粘接。胶液和胶带的适用期分别为一年和半年。此压敏胶带以帆布为基材。如胶液内加入适量丙酮，可使胶液贮存期延长至16个月。在水中用帆布压敏胶带与未处理的碳钢粘接时，180℃时剥离强度达 $4.9\times10^2\sim1.2\times10^3$ N/m，在海水中粘接后，浸泡 10 个月强度不变，可满足船舶水下施工要求。

制备例如下。

1）将 1.0 mol TDI 与 0.5 mol 聚氧化丙烯二醇（分子量 400），于 75～85℃下反应 4 h，加入 0.3 mol 聚氧化丙烯二醇（分子量 2000），再在 85～95℃反应 8 h，制得无溶剂压敏胶。将其涂布于基材上即成为压敏胶带。

2）聚氧化丙烯三醇（分子量 3500，羟值 48 mgKOH/g）92 g 和 TDI（80/20）8 g、MOCA 0.8 g、辛酸亚锡 1 g，含 66.7%甘油酯树脂的甲苯溶液 40 g，非加热反应性酚醛甲苯溶液（66.7%）40 g 混合，直接涂布在经过浸渍处理过的纸张上，于 120℃加热干燥 2～3 min，制得压敏胶带。

6.4.9 密封胶黏剂

聚氨酯密封胶具有优良的耐药品、耐候、耐磨、耐油、耐生物老化、回弹、粘接等性能，是一类重要的密封胶。在土木建筑业中广泛用于混凝土预制件、管道接头、幕墙、屋顶和地板防漏及道路等方面的嵌缝、防漏、抗振动等。在汽车制造业中广泛用于挡风玻璃的装配和密封，前灯、后门等的密封兼粘接，使这些部件接头具有防锈、防水、防尘、抗震和增强作用。

聚氨酯密封胶的主要成分为聚氨酯预聚物。填料、增塑剂及触变剂等添加剂必须是对异氰酸酯非反应性的。聚氨酯密封胶一般分为单组分和双组分两种，单组分为湿气固化型，双组分为反应固化型。单组分密封胶施工方便，但固化较慢；双组分有固化快、性能好的特点，但使用时需配制，工艺复杂。

1）单组分湿固化聚氨酯密封胶　单组分湿固化聚氨酯密封胶是由端 NCO 基预聚体及填料、添加剂组成。其组成比例（质量份）大致为：预聚体 35～65，触变剂 0～5，填料及颜料 20～40，催化剂0～0.5，增塑剂 5～25，稳定剂 0～0.5，溶剂 0～10，其他 0～5。

配方例：聚氧化丙烯三醇（羟值 33.4）700 份、聚四氢呋喃醚二醇（羟值 74）300 份、邻苯二甲酸丁苄酯 400 份、煅烧过的黏土 600 份、酞菁蓝染料 40 份，减压脱水后，加入 MDI 206 份，80～100℃反应若干小时，60℃加少量二乙酸二丁基锡，混合后组成单组分密封胶。

2）双组分湿固化聚氨酯密封胶　双组分聚氨酯密封胶由主剂和固化剂两个组分组成。其中主剂一般为端 NCO 基预聚体。固化剂一般由聚醚多元醇等活性氢化合物、填料、触变剂等添加剂组成，其组成比例（质量份）大致为：聚醚多元醇 15～20，增塑剂 0～15，填料 55～65，催化剂 0.05～1.5，触变剂 0～3，其他 0～5。其中，端 NCO 预聚体一般为聚醚型，原料投料 NCO/OH 摩尔比控制在 1.5～2.5 范围内，且所制备的预聚体的游离 NCO 质量百分含量在 1%～4%之间。

3）封闭型的聚氨酯密封胶　将预聚体的端 NCO 基团部分或全部封闭，可制得贮存稳定性更好，能快速固化而且不发泡的聚氨酯密封胶。

配方例：

组成	质量份
部分封闭预聚体	33.3
热法炭黑	34.3
甲苯	5
炉法炭黑	9.9
部分氢化三联苯	17.1
1，2，4-三甲基哌嗪	0.

其中，上述部分封闭预聚体配方为：高活性聚醚 350，MDI 40，辛酸亚锡 0.15，丙二酸二乙酯 3.5。

此密封胶在高温高湿环境不起泡，固化快（20℃、65% RH 下不粘时间约 50 min），强度高。

7 有机硅胶黏剂

有机硅胶黏剂可分为有机硅树脂胶黏剂和室温硫化硅橡胶胶黏剂。硅树脂和硅橡胶在交联密度及结构上有差别，故最终的物理形态及性能也不同。硅树脂是以 Si—O 键为主链的三维结构组成，在高温下可进一步缩合生成高度交联的树脂，主要用于胶接金属和耐热的非金属材料，所得胶接件可在－60～1 200℃温度范围内使用。硅橡胶是以 Si—O 键为主链的线性高分子，在催化剂的作用下硫化生成有若干交联点的弹性体。主要用于胶接耐热橡胶、胶接橡胶与金属以及其他非金属材料。

7.1 有机硅树脂胶黏剂

7.1.1 组成与结构

有机硅树脂胶黏剂是以聚有机硅氧烷及其改性体为基料，加入固化催化剂、各种无机填料、防老剂、偶联剂及溶剂等构成的耐热胶黏剂。

有机硅树脂是以硅—氧—硅为主链，硅原子上连接有机基团的交联型半无机高聚物。工业上制备聚有机硅氧烷的单体以氯硅烷为主，其通式为 R_nSiCl_{4-n}，其中 R 为甲基、苯基、乙烯基等，$n=0$、1、2、3。其醇解产物——烷氧基硅烷，通式为 $R_nSi(OR')_{4-n}$，也是广泛应用的单体组分。烷基（芳基）卤硅烷或烷基（芳基）烷氧基硅烷，经水解缩合反应，便形成聚有机硅氧烷。

$$m\,C_6H_5SiCl_3 + n\,(CH_3)(C_6H_5)SiCl_2 \xrightarrow[\text{水解、缩聚}]{H_2O} HO\!\left(\underset{OH}{\overset{C_6H_5}{Si}}-O\right)_m\!\left(\underset{CH_3}{\overset{C_6H_5}{Si}}-O\right)_n\!H$$

通过改变单体中官能基的数目和选择不同的取代基，可以制得不同聚合度、支化度和交联度的聚合物，得到不同性能的产物，以适应不同的用途。

单体中官能团的数目可用单体混合物的 R/Si 来表示（R 为取代基数目、Si 为硅原子数目）。当 R/Si＞2 时，生成分子量较低的油状聚合物，即硅油。当 R/Si＝2 时，产物为高分子量的线性有机硅氧烷，即有机硅弹性体——硅橡胶。当 R/Si＜2 时，产物为网状结构的聚合物，即硅树脂。胶黏剂用有机硅树脂通常采用 R/Si 在 1.2～1.5 之间，相对分子质量为 800～1 200，外观为浅黄色的透明液体。

硅原子连接的有机基团种类对树脂性能影响很大，当为甲基时，可赋予硅树脂热稳定性、脱模性、憎水性、耐电弧性；为苯基时，赋予树脂氧化稳定性；当甲基/苯基为 1.0～1.2 时可获得良好的综合性能。

当用 B、Al、Ti、Sn、Pb、Ce 等氯化物或相应的酯类与有机硅单体共聚后，可制得分子主链上带有杂原子 M 的元



素。杂原子的种类与数量对树脂性能有明显的影响。杂原子的引入，一般会提高树脂的耐热、耐热老化性。

$$\leftarrow \underset{OR}{\overset{R}{Si}} - O - \underset{R}{\overset{R}{M}} - O - \underset{R}{\overset{R}{Si}} \rightarrow_n$$

常用的固化催化剂有醋酸钾、三乙醇胺以及各种金属的胺类络合物等。加入少量催化剂可降低固化温度，但对胶层耐老化性能不利，所以一般不用。

填料是有机硅胶黏剂中重要的组分之一。填料可提高胶层的耐热性能、调节热膨胀系数、降低固化温度。常用的填料有陶瓷粉、玻璃粉、高岭土、石英粉及各种金属氧化物（ZnO、MgO、TiO_2、Al_2O_3 等）。若用硅烷偶联剂对填料进行表面处理，效果更好。

7.1.2　性能与改性

有机硅树脂具有优异的耐热性：可在 - 60 ~ + 400℃下长期使用，短期使用温度达 450 ~ 550℃，瞬间使用温度可达 1 000 ~ 1 200℃；良好的耐湿热老化性能、耐介质、耐水、耐候性也十分突出。

有机硅树脂的主要缺点是脆性大，需加压和高温固化，耐油性较差，内聚强度和粘接性较差。

在聚有机硅氧烷的主链中引入各种芳香环，如亚苯基、亚苯基、二亚苯基醚、双酚丙烷等，可明显提高树脂的粘附性能、内聚强度以及耐辐射性能，而其耐热性不会受到明显影响。

在主链中引入各种杂环链节的有机硅树脂如聚苯并咪唑硅氧烷、含硅苯并咪唑或聚酰亚胺链节的硅氧烷等，有着良好的耐热性能，其内聚强度、黏附性能得到明显提高，树脂的电性能也很好。

在聚有机硅氧烷的主链中引入 Al、B、Ti、Sn 等杂原子，树脂的耐热性、黏附性及自黏性均有所提高。

在聚有机硅氧烷树脂上引入环氧基、异氰基、氯丙基、氯甲基、芳香胺基、脂肪胺基、氰乙基等极性侧基或端基，可以提高树脂的耐油性、黏附性及内聚强度。特别是引入环氧基团，所得的改性树脂具有环氧树脂和有机硅树脂的双重特点，是胶黏剂的理想材料。

利用硅树脂中未缩合的羟基与带有—OH、—OC_2H_5、—SH、—NCO 基团的有机树脂进行共缩聚，可将有机硅的优异热稳定性、有机树脂的优良力学性能和胶接力有机地融为一体。

两种胶的配方见表 5.5-50、表 5.5-51。

表 5.5-50　KH-505 高温胶配方　　份

成 分	8308-18 有机硅树脂	二氧化铁	氧化锌	云母粉（200 目）	石棉绒（0.5 mm 长）	甲苯
质量份	100	70	10	5	15	适量

表 5.5-51　JG-3 胶黏剂的配方　　份

成 分	甲 组 分				乙组分
	947 有机硅树脂（固含量 75%）	8-羟基喹啉	二氧化铁	铝粉	硼酐
质量份	100	10	7	3	1

注：按甲:乙 = 120:1（质量比）配胶，适用期 8 h，380℃ × 1 min固化。

7.1.3　应用和配方

有机硅树脂胶黏剂已广泛用于粘接金属和非金属材料，对聚四氟乙烯、聚烯烃、聚酯及聚酰亚胺等低表面能材料也能很好地粘接。在航天、航空、电子、电器、仪表、汽车及医疗等众多行业中，用于诸如高温应变片、硅橡胶布、电子元件、硅橡胶与金属的粘接，玻璃、陶瓷和塑料的粘接，可控硅元件的表面密封等。特别适用于高温及苛刻条件下电器元件的固定、粘接、密封、隔离及绝缘等。

JG-3 胶黏剂的用途：封装集成电路中单晶片与有机硅底座的粘接，在 380℃热压焊接时不脱落。

7.2　室温硫化硅橡胶胶黏剂

硅橡胶按其固化方式分为高温硫化硅橡胶和室温硫化硅橡胶。高温硫化的硅橡胶胶黏剂的胶接强度低，加工设备复杂，应用受到很大的限制。室温硫化硅橡胶胶黏剂在室温下可硫化，工艺简单，使用方便，胶层性能优异，迅速发展成为硅橡胶胶黏剂的主流品种。室温硫化硅橡胶胶黏剂又分为单组分和双单组分两种。

7.2.1　组成与结构

室温硫化硅橡胶胶黏剂是由硅橡胶基料、交联剂和对应的催化剂等必须成分组成。根据需要还可添加填料、反应控制剂、补强剂、颜料或染料、深部硫化剂、耐热助剂、阻燃剂、流动调节剂、胶接促进剂等成分。

单组分室温硫化硅橡胶胶黏剂是将基础胶料、填料、交联剂和催化剂等在无水条件下混合均匀，密封包装。其最大的特点是使用方便，应用时胶黏剂遇大气中湿气即发生交联反应而硫化。硫化首先从胶层表面开始，通过湿气向胶体内部的不断扩散而达到胶层内部的交联，因此深层固化受到限制，一般胶层厚度不超过 1 cm。

双组分室温硫化硅橡胶胶黏剂是将基础胶料、交联剂和催化剂分开包装，使用时按一定比例配制后，发生交联反应。其最大优点是表面和内部硫化均匀，即能深度硫化。

1）硅橡胶基料　用作室温硫化硅橡胶的基料通常是羟基封端的聚有机硅氧烷，最常用的是羟基封端的聚二甲基硅氧烷。它是通过有机环硅氧烷，如八甲基环四硅氧烷，在酸或碱催化剂存在下开环聚合制得。其分子量一般控制在 1 万 ~ 8 万之间，分子量越高，物理力学性能更好，但流动性变差。若分子量过小，虽然流动性好、加工容易、交联速度快，但制品的强度低，甚至不能成为弹性体。

当羟基封端的聚二甲基硅氧烷中的侧甲基被苯基部分取代时，聚合物的低温性能、耐氧化性能、强度等性能都得到改善。被极性基团如—CH_2CH_2CN，—$CH_2CH_2CF_3$ 取代时，聚合物具有良好的耐油、耐燃料油性能。

2）交联剂　交联剂使线形有机硅氧烷交联成具有三维网状结构的弹性硅橡胶。常用的交联剂是正硅酸乙酯（丙酯）、甲基三乙氧基硅烷及其部分水解缩聚物。用量为硅氧烷的 2% ~ 10%。硅橡胶的交联反应包括三种类型的反应：交联剂水解得到含羟基的化合物，同时放出副产物；交联剂水解产物的羟基与聚硅氧烷的端羟基缩合；聚硅氧烷的端羟基与交联剂缩合，放出副产物。

3）固化催化剂　最常用的固体催化剂是金属有机酸盐类，如二丁基二月桂酸锡、二丁基二醋酸锡、辛酸锡、异辛酸亚锡、辛酸铅等，用量为硅氧烷的 0.1% ~ 5%。交联剂和适当的催化剂对应，组成不同的交联体系。

4）填料　填料的主要作用是提高胶黏剂的力学强度、耐热和黏附等性能，或作增量剂用以降低成本。其中最为常用的补强填料是白炭黑，每 100 份橡胶可用白炭黑 5 ~ 45 份，最多可达 200 份。此外，还可选用轻质碳酸钙、石英粉、硅藻土、重质碳酸钙、硅酸钙、氧化锌、氧化铁、二氧化钛等作为半补强剂或增量剂。



5）增黏剂　增黏剂是提供硅橡胶胶黏剂黏着性能的重要组分。主要包括有机硅烷、硅氧烷、硅树脂、硅酸酯、钛酸酯、硼酸或含硼化合物等，一般都以白炭黑表面处理剂的形式加入，很少单独使用。

7.2.2　性能与改性

硅橡胶是由硅氧原子组成主链，有机侧基上也没有双键，所以具有优异的耐臭氧、耐紫外线照射的性能。通过室外的大气老化实验验证，硅橡胶的耐气候性优于有机橡胶。它也具有优良的耐热、耐寒性能，一般制品可在－60～200℃温度范围内长期使用，能承受激烈的冷热交变；含8%左右苯基或乙基的硅橡胶，其脆点可降至－118℃。硅橡胶是非极性分子，不易随外电场的变化而取向，因此其电性能，包括体积电阻、功率损耗、击穿电压和耐电弧性都很优良，且这些电性能不易受温度和频率变化的影响。硅橡胶还具有良好的疏水性和透气性、低的表面张力和生理惰性等优点。

然而，硅橡胶内聚能低，自身的强度和对各种材料的黏附强度都比较低，这是硅橡胶胶黏剂的一大缺点。但如恰当地处理被粘材料的表面，并用填料对硅橡胶加以补强则可以提高胶的内聚力和胶接强度。如采用经表面处理的二氧化硅，特别是气相法二氧化硅是提高室温硫化硅橡胶强度的有效途径。

双组分室温硫化硅橡胶除特殊品种外，对一般材料不呈现胶接力。为提高其胶接性能，可采用底涂方法，如用有机硅偶联剂处理被胶接材料的表面，双组分胶就能与大多数材料良好地胶接。

7.2.3　应用和配方

室温固化硅橡胶操作简单、使用方便，对金属、玻璃、陶瓷、混凝土、硅橡胶等有良好的胶接密封性，广泛应用于电器电子、航空航天、交通运输以及建筑建材等工业部门。

电器电子工业：室温固化硅橡胶电气性能良好、且受温度频率变化影响小，因此用于电器电子元件的涂覆包封、灌注、浇铸、模塑料等方面，赋予电器电子元件绝缘、防水、防潮以及密封等性能。

航空航天：室温固化硅橡胶的耐高温和耐低温性能优异，大量用于宇宙航行的观察窗、飞机门窗等部位的胶接密封、人造卫星光电池组件的胶接和密封。

建筑建材工业：室温固化硅橡胶对金属、玻璃、陶瓷、混凝土等建筑材料有良好的粘附性能和耐气候性能，广泛用于建筑建材工业，而且发展十分迅速。例如门窗玻璃、幕墙、预制件混凝土的接缝嵌填，隧道、地铁等地下建筑中瓷砖、岩石接缝间的胶接密封，室内卫生洁具的边缘密封等。

其它行业：室温硫化硅橡胶在汽车工业、船泊制造、医疗手术等方面也有广泛的应用。

单组分室温硫化硅橡胶胶黏剂（配方见表5.5-52），主要用于各种金属和非金属的粘接及密封。施工时，将单组分室温硫化硅橡胶胶黏剂直接涂在粘接部位。室温下接触空气中的水气即固化，表层固化时间15～30 min，但胶层内部需数天时间才能固化完全。

表5.5-52　单组分室温硫化硅橡胶胶黏剂配方例

组分	醋酸型端羟基硅橡胶	气相白炭黑	甲基三乙酰氧基硅烷	有机锡化合物	颜料
质量份	100	10～25	2.5～9	0.01～0.1	0～3

GPS-4有机硅胶黏剂（表5.5-53），用于硅橡胶或金属的高温粘接。施工时，甲乙组分按9比1配胶。固化条件：室温3～7天，或室温1天，然后80～90℃固化4～6 h。

表5.5-53　GPS-4有机硅胶黏剂配方

甲组分		乙组分	
组分	质量份	组分	质量份
107硅橡胶	100	正硅酸乙酯	5
947硅树脂	20	硼酸正丁酯	3
白炭黑	20	钛酸正丁酯	2
硼酐	0.4	二月桂酸二丁基锡	1.8
		KH-550偶联剂	3.0

8　丙烯酸酯类胶黏剂

丙烯酸酯类胶黏剂是以丙烯酸及其众多衍生物的单体、低聚物或共聚物为基料组成的胶黏剂。通过改变单体种类、含量、聚合条件和固化条件，可以开发大量不同类型的丙烯酸酯类胶黏剂。根据在使用过程中是否产生化学反应，可将丙烯酸酯类胶黏剂分为二大类：一类是非反应性的胶黏剂，其基本组成为热塑性聚丙烯酸酯或丙烯酸酯与其他乙烯基类单体的共聚物，大量用作压敏型、热融型或乳液型胶黏剂；另一类是反应性丙烯酸酯类胶黏剂，以各种丙烯酸酯类单体或在分子末端具有丙烯酰基的低聚物为主要组分，在胶接时经化学反应而固化，包括瞬干胶、第二代丙烯酸酯胶、厌氧胶、光敏胶等。丙烯酸酯类胶黏剂具有广泛的粘接性能，可用于各种金属、非金属等材料的粘接。

8.1　非反应性丙烯酸酯类胶黏剂

8.1.1　组成

非反应性丙烯酸酯类胶黏剂是以热塑性丙烯酸酯聚合物为黏料组成的胶黏剂。丙烯酸酯类聚合物，按照其组成及功能，又可分为丙烯酸酯黏料、内聚成分和功能性成分三类。

丙烯酸酯黏料　一般是碳链长度在4～12范围的丙烯酸烷基酯，工业生产中主要采用的是丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯。

内聚成分主要是丙烯酸或甲基丙烯酸的低级烷基酯，如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯；以及一些乙烯基单体，如醋酸乙烯酯、丙烯腈等。它们参与共聚，能提高丙烯酸酯黏料的内聚力和粘接能力。

功能性成分主要是一些带有功能性官能团的单体，如（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酰胺、羟甲基（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸羟乙酯及羟丙酯等。通过与丙烯酸酯黏料和内聚成分共聚，在丙烯酸酯聚合物分子结构中引入羧基、羟基和酰胺等功能性基团。功能性成分不但能提高聚合物的黏附力、调节聚合速度、提高聚合反应及产物聚合物的稳定性，更重要的是在丙烯酸酯聚合物分子结构中引入交联活性点，使胶黏剂性能进一步提高和深度改性成为可能。

非反应性丙烯酸酯类胶黏剂的黏料是以聚合物的形态被使用的。黏料的制备可采用本体、悬浮、溶液和乳液等聚合方法。但在工业上，应用最为广泛的制备方法是乳液和溶液法。乳液聚合是以水为介质，单体通过乳化剂分散于水中而进行的自由基加成聚合。溶液聚合则是将溶解在酯类、芳香



烃类和酮类等有机溶剂中的单体引发的聚合方法。该两类聚合法的相应产物，通常在聚合反应完成后，不经过纯化处理便可使用。因此，由相应产物为基料配成的胶黏剂，也常以乳液、溶液等形态使用。

8.1.2　结构与性能

丙烯酸酯类聚合物为饱和化合物，具有很强的耐热、耐候、耐光和耐氧化降解性能和优良的耐水、耐碱、耐油性能。

丙烯酸酯类聚合物中的酯基具有很强的氢键结合性质，这是丙烯酸酯类聚合物广泛应用于胶接领域的基础。表 5.5-54 给出了不同酯基取代基在丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯同系物的均聚物中，对黏着力的贡献。丙烯酸酯类均聚物的剥离强度与其酯基取代基无关，近似为一常数；而对于甲基丙烯酸酯类均聚物、其剥离强度随酯基取代基的增大而增大。

表 5.5-54　酯基取代基的结构对剥离强度的影响

R	CH_2══ CHCOOR	CH_2══ C（CH_3）—COOR
—CH_3	160	160
—C_2H_5	—	170
—C_4H_9	160	170
—C_8H_{17}	—	220
—C_9H_{19}	—	270
- $C_{12}H_{25}$	160	—
—CH_2-C_6H_5	160	—
—C_6H_{11}	160	—
—$C_{17}H_{35}$	—	350

功能性单体（丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、苯乙烯等）因带有极性基团，参与共聚，能提高聚合物的内聚强度及与被粘物之间的相互作用力（表 5.5-55）。

表 5.5-55　不同极性基团的共聚单体对共聚物剥离强度（180°）和内聚力的影响

极性共聚单体	剥离强度/kN·m⁻¹	内聚力/MPa
对比样①	0.94	3.8
丙烯腈	1.60	6.3
苯乙烯	1.72	7.7
丙烯酸羟乙酯	3.30	9.3
丙烯酸	3.61	10.2
丙烯酰胺	4.06	12.8

① 单体组成：（MMA + BA）10 份，其余各样外加极性共聚单体 1.5 份。

丙烯酸酯类单体的分子结构决定着丙烯酸酯类聚合物胶黏剂的粘接性能，同时对胶黏剂的其他性能，如硬度、抗张强度、伸长率和脆折温度等也影响极大。甲基丙烯酸酯类均聚物与相应的丙烯酸酯类均聚物相比，具有更高的玻璃化温度（表 5.5-56）；反之，聚丙烯酸酯比相应的聚甲基丙烯酸酯柔韧性高。均聚物的酯基越大，硬度和抗张强度降低而柔软性增大（表 5.5-57）。

丙烯酸酯系单体极大的选择余地及与其他乙烯基单体的可共聚性，赋予了丙烯酸酯类胶黏剂组成、结构及其性能的多样性及可设计性，使丙烯酸酯类胶黏剂成为品种繁多、性能独特、适应性广的胶黏剂。

表 5.5-56　丙烯酸系均聚物的玻璃化温度　℃

酯基	聚甲基丙烯酸酯	聚丙烯酸酯	酯基	聚甲基丙烯酸酯	聚丙烯酸酯
甲酯	105	8	正辛酯	- 20	
乙酯	65	- 22	正癸酯	- 70	
异丙酯	81	- 5	正十二酯	- 65	
正丙酯	33	- 52	正十四酯	- 9	20
异丁酯	48	- 24	正十六酯		35
正丁酯	20	- 54	肉桂酯	- 65	15
叔丁酯	107	41	环己酯	66	15
正戊酯	10	—	苯酯	110	
正己酯	- 5		2-羟乙酯	55	
2-乙基己酯		- 85	2-羟丙酯	26	

表 5.5-57　丙烯酸酯均聚物力学性能相对比较

均聚物	玻璃化温度/℃	抗张强度/MPa	伸长率/%
聚甲基丙烯酸甲酯	105	62.1	4
聚甲基丙烯酸乙酯	65	34.5	7
聚甲基丙烯酸丁酯	20	6.90	230
聚丙烯酸甲酯	8	6.90	750
聚丙烯酸乙酯	- 22	0.23	1 800
聚丙烯酸丁酯	- 54	0.02	2 000

8.1.3　改性

1）乳液型丙烯酸酯类胶黏剂　乳液型丙烯酸酯类胶黏剂是热塑性丙烯酸酯类胶黏剂中最重要的品种，常作为压敏胶、织物加工整理剂、建筑用胶黏剂和密封胶等。乳液型丙烯酸酯的特点是：分散介质为水，安全、无毒、价廉；聚合物分子量大、内聚强度高，固含量高、黏度低。缺点是耐水性、耐高温及高湿性差和涂布干燥速度慢等。

无皂乳液聚合可以有效地克服乳化剂对最终聚合物性能造成的不良影响。传统的乳液型丙烯酸酯是以水为介质，在乳化剂存在下引发丙烯酸酯类单体聚合而得的聚合物乳液。乳化剂吸附在乳胶粒子表面，起稳定乳液的作用。但乳化剂的存在，乳液的应用性能往往会受到损害，如电性能、光学性能、表面性能以及耐水性等。无皂乳液聚合是在传统的乳液聚合的基础上发展起来的一项聚合反应新技术，在反应过程中完全不采用或者微量采用传统低分子乳化剂的乳液聚合方法。无皂乳液聚合体系中，聚合物颗粒的稳定是由自身聚合物链中的功能性基团的取向作用来达到，属于化学键合稳定，因此胶乳的稳定性可以比传统的乳液更好。

应用核壳聚合技术，可合成内聚强度高的乳液聚合物；如聚合物的核使用较硬的苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸酯等单体，而聚合物的壳使用较软的（甲基）丙烯酸烷基酯类单体。使用这种结构的聚合物乳液可以大大提高胶黏剂的内聚强度。

使用反应性聚合物微凝胶合成技术，在聚合体系中引入多官能度单体，如二乙烯基苯、乙二醇双甲基丙烯酸酯、乙二醇双丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、对苯二甲酸二烯丙基酯、异腈脲酸三丙烯酸酯等，使乳胶粒子内部生成具有非均相结构的网状聚合物；可以赋予聚合物以优异的抗张强度、抗冲击强度、耐水性、耐热性、耐候性、耐光性和耐久性等性能，乳液聚合物的干燥速度也可得以改善。

加入增黏树脂，可以明显提高胶黏剂的 180°剥离强度和初黏力。如通过共混方式加入增黏树脂，即在聚合物乳液中直接混入增黏树脂。则增黏树脂应满足：分子量要低于胶黏剂聚合物的分子量，玻璃化温度高于聚合物的玻璃化温度；与聚合物的混溶性要好。也可在乳液聚合时先把增黏树脂溶解于丙烯酸酯单体中，然后再进行乳液聚合，以得到综合性



能良好的胶黏剂。

2）溶液型丙烯酸酯胶黏剂　与乳液型丙烯酸酯胶黏剂相比，溶液型丙烯酸酯胶黏剂涂布适应性强，干燥速度快，对基材的附着力好，流平性以及透明度均较好，耐水性好，特别是耐高温高湿、耐寒性等比较突出，稳定性好，可以耐弱酸、弱碱溶液。但其价格较高、溶剂污染大气、储运均属危险品。

通过加入不同类型的交联剂或辅助树脂等，可以提高溶液型丙烯酸酯胶黏剂的性能。例如在溶液型压敏胶黏剂中，若加入松香树脂或萜烯树脂，可以显著地提高胶黏剂制品的初黏力和180°剥离强度；若是加入一定量的异氰酸酯或聚氨酯树脂，可以明显提高胶黏剂的内聚强度，以及对基材的附着力；若是加入金属化合物，可以提高胶黏剂的内聚力、耐溶剂性以及耐热性。

8.1.4　应用

热塑性丙烯酸系胶黏剂主要用于以下几个方面。

1）压敏胶　丙烯酸系胶黏剂具有耐老化、耐热、耐紫外线照射等优异的性能，大量用作压敏胶，占压敏胶总市场份额的40%～50%。

2）织物加工整理剂　丙烯酸系胶黏剂广泛地用于织物加工整理、如织物的抗皱防缩整理、涂料印花黏合、静电植绒、无纺布和地毯黏结等。

3）建筑用胶黏剂和密封剂　丙烯酸酯乳液型胶黏剂广泛用于瓷砖、玻璃、塑料、大理石等室内饰面材料的粘接以及门窗框、玻璃、金属间的密封。

4）其他　丙烯酸系胶黏剂还用于纸张等纤维制品、塑料、陶瓷、金属箔、泡沫材料等的粘接。

8.1.5　配方

通过配方设计和采用合适的生产工艺，可以获得各种性能、满足不同用途的聚丙烯酸酯乳液，表5.5-58～表5.5-60是几个有代表性的实例。

表5.5-58　典型的丙烯酸酯共聚物乳液配方

组分		质量份
单体	丙烯酸丁酯	65
	甲基丙烯酸甲酯	33
	甲基丙烯酸	2
乳化剂	烷基苯聚醚磺酸钠	3
引发剂	过硫酸铵	0.4
介质	水	125

丙烯酸酯共聚物乳液生产工艺：将乳化剂溶解于水中，升温至70～72℃，加入1/5的混合单体和1/2的引发剂水液，保温至物料呈蓝色，此时会出现一个放热高峰，温度可能升全80℃以上。待温度下降后开始同时滴加混合单体和引发剂水液，滴加速度以控制反应釜内温度稳定为准。加完后，升温至95℃，保温30 min，再抽真空除去未反应单体，最后将物料冷却至45℃，即可出料，过滤，包装。

表5.5-59　丙烯酸和苯乙烯共聚物乳液

组分		质量份
单体	丙烯酸丁酯	22.7
	苯乙烯	21.9
	甲基丙烯酸甲酯	1.9
	甲基丙烯酸	1.0
乳化剂	MS-1	3
保护胶体	聚甲基丙烯酸钠	1.4
引发剂	过硫酸铵	0.4
pH缓冲剂	碳酸氢钠	0.22
介质	水	48.3

丙烯酸和苯乙烯共聚物乳液生产工艺为：将乳化剂溶解于水中，加入混合单体，在激烈搅拌下进行乳化。然后把乳化液的1/5投入聚合釜中。加入1/2的引发剂，升温至70～72℃，保温至物料呈蓝色，此时会出现一个放热高峰，温度可能升全80℃以上。待温度下降后开始滴加混合乳化液，滴加速度以控制反应釜内温度稳定为准，单体乳液加完后。升温至95℃，保温30 min，再抽真空除去未反应单体，最后冷却，加入氨水调pH值至8～9。

表5.5-60　丙烯酸和醋酸乙烯酯共聚物乳液配方

组分		质量份			
		1	2	3	4
单体	醋酸乙烯酯	81	85	87	91
	丙烯酸丁酯	10	10	10	6
	甲基丙烯酸甲酯	9	5	3	3
	甲基丙烯酸	0.6	0.55	0.5	0.44
乳化剂	OP-10	1.0	1.0	0.8	0.8
	MS-1	2.0	2.0	1.6	1.6
引发剂	过硫酸钾	0.5	0.5	0.5	0.5
pH缓冲剂	磷酸二氢钠	0.5	0.5	0.5	0.5
介质	水	120	120	120	120

丙烯酸和醋酸乙烯酯共聚物乳液生产工艺为：首先将规定量的水和乳化剂加入聚合釜中，升温至65℃，把甲基丙烯酸一次投入反应体系，然后将混合单体的15%加入到釜中，充分乳化后，把25%的引发剂和pH缓冲剂加入釜内。升温至75℃进行聚合。当冷凝器中无明显回流时，将其余的混合单体、引发剂溶液及pH缓冲剂溶液在4～4.5h内滴加完毕。保温30min，将物料冷却至45℃，即可出料，过滤，包装。

8.2　反应性丙烯酸酯类胶黏剂

以丙烯酸系单体或低聚物等为基料，通过固化过程中产生聚合反应生成丙烯酸系聚合物而实现粘接，这类胶黏剂即所谓"反应型丙烯酸系胶黏剂"。包括第二代丙烯酸系胶黏剂（second generation acrylic adhesives，简称SGA）、厌氧胶、α-氰基丙烯酸酯胶黏剂、紫外光固化丙烯酸酯胶黏剂等品种。

8.2.1　第二代丙烯酸系胶黏剂

第二代丙烯酸系胶黏剂SGA，是美国Du Pont公司1972开发成功。是由氯磺化聚乙烯等弹性体树脂、丙烯酸单体或低聚物、氧化还原引发剂等配合而成的胶黏剂。在固化时，丙烯酸系单体与弹性体树脂发生接枝聚合反应，属于反应型胶黏剂，综合性能较热塑性丙烯酸系胶黏剂优异，可用作结构型胶黏剂。

（1）组成与结构

第二代丙烯酸系胶黏剂分底涂型和双主剂型两类。底涂型有主剂和底剂两部分，主剂中包含聚合物弹性体、丙烯酸系单体、氧化剂、稳定剂等；底剂中包含促进剂、助促进剂、溶剂等。双主剂型两组分均为主剂，其中一个主剂中含有氧化剂，另一个主剂中含促进剂和助促进剂等。

1）丙烯酸系单体　主要是甲基丙烯酸甲酯，原料易得，溶解性好，不具厌氧性。添加少量甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯等较高级单酯可提高耐冲击性。加入苯乙烯、马来酸衍生物等有助于降低成本。加入适量甲基丙烯酸双酯、甲基丙烯酸可加速固化速度。

2）聚合物弹性体　聚合物弹性体用于调整胶的黏度，提高韧性、耐久性和粘接强度，降低硬化收缩率。最初使用的是氯磺化聚乙烯，后来发展到丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶等弹性体和SBS、ABS、MBS、MBAS共聚物等热塑



性弹性体和工程塑料。这些高分子材料，在胶液自由基聚合过程中，有的参与反应，产生接技共聚物，有的会形成“岛相”结构，从而大大增强胶层的耐冲击和耐疲劳性能。

3）有机过氧化物 常用的有机过氧化物有二酰基过氧化物、异丙苯过氧化氢、过氧化酯类等。其中异丙苯过氧化氢和叔丁基过氧化氢在反应性、安全性、贮存稳定性等方面都比较好。

4）固化促进剂（还原剂） 固化促进剂作为还原剂与有机过氧化物在常温下反应产生活性自由基使胶液固化。常用的有胺类：*N*，*N*-二甲基苯胺、正丁醛-苯胺缩合物等。硫脲类：亚乙基硫脲、苯基硫脲、四甲基硫脲等。金属化合物：萘酸钴、草酸铜、乙酰丙酮钒等。含硫化合物：十二烷基硫醇、*α*-羟基丁基苯并咪等。磷化合物如三（*α*-乙基己基）磷酸酯、三苯基膦等。

5）贮存稳定剂 在胶黏剂组分中，含有有机过氧化物的组分贮存稳定性较差，可加入适当的贮存稳定剂，在不影响聚合速率的情况下提高其贮存稳定性。常用的稳定剂有对苯二酚、对甲氧基苯酚、2，6-二叔丁基对甲苯酚等。含还原剂的另一组分则比较容易贮存。

（2）性能及改性

第二代丙烯酸系胶黏剂常温固化快，且速度可调。双组分丙烯酸胶黏剂相互接触后，引发体系将引发接枝聚合反应，且双组分不需要严格计量，在常温下仅需几分到十几分钟即可固化。固化后的胶层不仅具有良好的剪切强度，而且有良好的剥离强度和耐冲击强度，此外，粘接耐久性、耐湿性、耐室外曝晒、耐热性等性能也较好。

由于第二代丙烯酸胶黏剂的主要成分是甲基丙烯酸甲酯，存在单体挥发性大，有特殊的臭味且燃点低。

改进臭味的主要方法是寻找和选用低臭味的单体。这类单体有二种，即单官能单体和双官能单体。单官能单体主要有甲基丙烯酸高级酯，如甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸苯氧乙基酯、甲基丙烯酸羟乙基、甲基丙烯酸乙二醇-单乙醚酯、甲基丙烯酸羟丙酯等；双官能单体有甲基丙烯酸的乙二醇双酯、三缩乙二醇双酯、环氧双酯等；也可使用聚氨酯丙烯酸酯预聚物。

如采用高分子量无味单体和低聚物，体系的厌氧性增加，往往固化缓慢，特别是表面不干，影响综合性能的提高。改进固化速度，除需要精心考虑单体和聚合物的相互匹配问题，同时要注意选择适当的引发体系。由钒化合物、酸性磷酸酯和有机过氧化物组成的氧化-还原引发体系，可改善固化速度和表面干燥性。在氧化-还原体系中，加入 *α*-羟基碳基化合物，也可改善表面干燥性。

胶液主剂中含有过氧化物，其贮存稳定性往往较差，在 20℃以下只能保存半年左右。加入氢醌等阻聚剂可延长胶液贮存期，但会影响固化速度和粘接强度。加入锌、镍、铝、铁、铜、氮等的乙酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的盐以及有机锡化合物如二丁基马来酸锡、二正辛基马来酸锡、二丁基硬脂酸锡等既能改进主剂的贮存稳定性，又不降低固化速度。

（3）应用和配方

第二代丙烯酸胶黏剂通常用在粘接速度要求快、绝缘性能要求高等场合，如用于扩音器电路板、配电盘、控制盘等金属框架，也常用于粘接机车车辆、金属幕墙、不允许使用焊接粘接的钢制家具、电梯控制板、焊接困难的铝及不锈钢等建筑材料。配方例见表 5.5-61 及表 5.5-62。

表 5.5-61 甲基丙烯酸甲酯胶

胶液组成	Du Pont 公司配方	日本电气化学工业株式会社配方	
		A	B
甲基丙烯酸甲酯	85	42	52.5
甲基丙烯酸	15	6	4
甲基丙烯酸羟乙酯		18	22.5
甲基丙烯酸乙二醇双酯	2	15	
氯磺化聚乙烯	100		
ABS 树脂		25	25
过氧化氢异丙苯	6	8	
N，*N*-二甲基苯胺	2		
四甲基硫脲			8
邻苯二酚		0.1	

表 5.5-62 异癸基甲基丙烯酸酯胶配方及其胶接强度

配方	1	2	3	4	5	6
氯磺化聚乙烯	26	26	26	26	26	26
甲基丙烯酸		10	10	10	10	10
异癸基甲基丙烯酸酯	74	64	63	59	54	49
乙二醇双甲基丙烯酸酯			1	5	10	15
过氧化氢异丙苯/份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
钢胶接强度：剪切强度/MPa	1.47	8.63	10.4	10.5	10.9	13.1
剥离强度/（N/2.54cm）	47.1	177	108	70.6	47.1	37.3

注：底涂剂为丁醛-苯胺缩合物。

8.2.2 *α*-氰基丙烯酸酯胶黏剂

α-氰基丙烯酸酯胶黏剂是由 *α*-氰基丙烯酸酯为主要单体，经物体表面极少量的水催化阴离子聚合反应而迅速固化的一种反应型结构胶黏剂，故又有“瞬干胶”“瞬干强力胶”等称谓。

（1）组成与结构

α-氰基丙烯酸酯胶黏剂主要是由 *α*-氰基丙烯酸酯单体、阻聚剂、增塑剂、增稠剂、增韧剂、稳定剂等配合而成。

1）*α*-氰基丙烯酸酯单体 *α*-氰基丙烯酸酯结构为 CH═C（CN）—COOR，R 基代表甲基（501 胶）、乙基（502 胶）、正丙基（503 胶）、异丙基、正丁基（504 胶）、异丁基、戊基、庚苯、正辛基（508 胶）、丙烯基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、四氢呋喃甲基等。其中产量和用量最大的是 *α*-氰基丙烯酸乙酯胶黏剂。不同的烷基（R）对胶黏剂的特性有很大的影响。随着酯基链长的增加，单体的表面张力增加，胶的韧性和耐水性增加，收缩率下降，对金属的粘接强度降低（表 5.5-63）

表 5.5-63 烷基（R）对胶黏剂特性的影响

α-氰基丙烯酸酯	表面张力 /den·cm^{-1}	T_g/℃	收缩率 /%	冲击韧度 /KJ·cm^{-2}	抗拉强度 /MPa	剪切强度 /MPa
甲酯	37.41	170	16.3	3	33.1	22.0
乙酯	34.32	175	14.1	3	25.5	13.7
丙酯	32.80	—	13.9	6	19.2	10.5
异丁酯	31.11	140	13.4	5	16.8	4.5

2）增稠剂 由于单体黏度很低，常常需要增稠，以适应粘接多孔材料或间隙较大部件。常用的增稠方法是：①加入高分子物质，如聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇缩醛、纤维素衍生物等；②填充无机填料，加入经特殊精制的二氧化硅、氧化铝、碳酸钙以及铝、银等金属粉；③预聚法，即在特殊条件下，使单体发生游离基聚合反应，达到预定的黏度，其优点是可保持良好的强度，且对稳定性影响较小。

3）增塑剂 如邻苯二甲酸二丁酯、二辛酯等，可改善瞬干胶固化物的脆性、提高抗冲击强度；也可以适当加入 *α*-氰基丙烯酸高级烷基酯进行共聚，达到内增塑的效果。

4）稳定剂 二氧化硫、五氧化二磷、对苯二酚等是常



用的稳定剂，可阻止单体发生阴离子聚合和自由基聚合反应。

(2) 性能及改性

α-氰基丙烯酸酯胶黏剂具有以下优点：

单组分，使用方便；

室温常压快速固化，节省能源和设备；

对多种基材均有很高的粘接力，可用于粘接大多数金属、塑料、橡胶；

黏度低、伸展性好，浸渍粘接易操作；

无溶剂、毒性小，可在医学上应用；

可单滴应用、胶层较薄，单位面积用量少，易精加工；

胶层无色、透明，外观平整美观、电气性能良好。

然而，性脆，抗冲击强度差是α-氰基丙烯酸酯胶的一大缺点。通常所用的改进方法如下。

加入增塑剂，可在一定程度上降低脆性，但往往也会降低粘接强度，并损害稳定性。常用的增塑剂有脂肪族单酯、脂肪二羧酸二烷基酯、磷酸三烷基酯、磷酸二烷基酯、邻苯二酸烷基酯和γ-内酯等。

内增塑，使用α-氰基丙烯酸高级酯，可以保持胶黏剂的基本结构特征，有效地提高胶的韧性、抗冲击强度；但同样会影响胶的粘接强度。

添加高分子弹性体，可明显改进冲击强度、剥离强度，同时还可以调节胶的黏度，有利于粘接多孔材料或间隙大、形状复杂的材料。然而，将高分子弹性体很好地配入胶中往往要使用溶剂，因此会影响胶液的稳定性和胶接强度。

引入共聚单体：引入具有阴离子聚合行为的单体，如亚乙烯基二腈、丙二酸亚甲酯、硝基乙烯、丙烯腈、2-氯丙烯腈、2-丁酰基丙烯腈等，可大大提高胶层的弹性和抗冲击强度，这是提高α-氰基丙烯酸胶抗冲击强度最有效的途径。

其他添加剂，羟基酮、羧基二酮、1，1-双取代丁二烯、苯均四双酐和羧基醛等也常用于提高α-氰基丙烯酸胶黏剂的冲击强度，提高抗张强度、剥离强度、震动强度可通过加入无机硝酸盐或碳酸盐等；加入环氧树脂粉末也能显著提高α-氰基丙烯酸胶的抗冲强度。

氰基丙烯酸酯系胶黏剂固化后为热塑性结构，含有较多的残留单体，玻璃化温度不高，耐热温度一般只能达到80℃左右；可采取以下措施提高其耐热性。

加入交联剂，使大分子之间产生适当交联，从而改进其耐热性和耐水性。如加入双氰基丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、双甲基丙烯酸酯、二乙烯基砜、不饱和异氰酸酯不饱和磷酸酯以及均苯四酸酐的多烯丙基酯等。

加入耐热黏合促进剂，如马来酸酐、二苯甲酮四羧二酐等，可改善界面状态，使胶层受热时不丧失粘接力。

水分对α-氰基丙烯酸系胶的稳定性影响很大。为提高胶液的稳定性，必须降低单体中水分的含量（如低于0.02%），同时也必须防止胶液在存放过程中水分的侵入。

α-氰基丙烯酸酯系胶一般不需引发剂，靠微量水自身就可迅速聚合。但酸对氰基丙烯酸酯的聚合有抑制作用，所以粘接酸性表面时，必须使用催化剂来活化被黏附表面。常用的活化剂有脂肪族一元醇类、烷醇基胺、杂环胺、环氧化物、皇冠醚、硅烷冠醚及各种线型聚乙烯基醚等。例如，经由5份 N，N'-二甲基苯胺、1份糖精、0.5份抗坏血栓和93.5份甲醇组成的活化剂处理后的表面，α-氰基丙烯酸酯胶可在15 s内固化，没处理时需60 min才固化。

瞬干胶在粘接非金属材料时，其粘接强度常常超过材料本体强度。但粘接金属强度尚不理想，可加入适当的黏附改性剂加以改善。黏附改性剂是含有胺基、羟基、酸酐或羧基等极性基团的化合物，能够与被粘表面或与氰基丙烯酸酯反应改善黏附性。如多羧酸及酐、多羟基苯甲酸、多元醇等。

(3) 应用及配方

α-氰基丙烯酸系胶黏剂表5.5-64，表5.5-65可用来粘接塑料、金属、橡胶、玻璃、陶瓷、木材、皮革等，具有“万能瞬间黏合剂”之称。由于它的固化速度快、简单、多样性，能满足普通消费者使用和工业装配操作。添加特殊助剂后的α-氰基丙烯酸系胶黏剂常用作功能性特种胶黏剂，如电气功能胶黏剂、光学胶黏剂、机械功能胶黏剂、热功能胶黏剂等。

α-氰基丙烯酸酯胶黏剂在医学领域应用广泛，如在外科，连接静脉、动脉和肠等医学难题中使用α-氰基丙烯酸酯胶黏剂具有独特效果，能实现柔软器官的修补、肝脏损伤修补，能进行耳朵、眼睛、鼻子的黏合和牙的粘接等。

表 5.5-64　α-氰基丙烯酸甲酯胶（Eastman910）配方

组 成	质量份	组 成	质量份
α-氰基丙烯酸甲酯	90.7	对苯二酚	0.01
聚甲基丙烯酸甲酯	6.0	二氧化硫	0.01～0.10
癸二酸二甲酯	3.3		

注：用于金属、非金属材料粘接。

表 5.5-65　α-氰基丙烯酸乙酯胶（502胶）配方

组 成	质量份	组 成	质量份
α-氰基丙烯酸乙酯	94	磷酸三甲酚酯	3
甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物粉末	3	对苯二酚 二氧化硫	少量 少量

注：用于金属、非金属材料粘接。

8.2.3　紫外光辐射固化丙烯酸系胶黏剂

紫外光辐射固化丙烯酸系胶黏剂是以丙烯酸酯树脂（或低聚物）和单体为基料，利用光引发剂（光敏剂）的感光性在紫外光照射下分解成自由基，使不饱和有机物进行聚合、接枝、交联等化学反应而固化。

(1) 组成与结构

紫外光固化胶黏剂是由丙烯酸酯系树脂（或低聚物）、单体（活性稀释剂）、光引发剂（光敏剂）组成，根据需要还可加入增黏剂、增塑剂、增感助剂、稳定剂、抗氧剂等。

1）丙烯酸树脂或预聚体　UV光固化丙烯酸酯系胶黏剂的主要成分是丙烯酸酯系树脂或预聚体（分子量1000～5000)。丙烯酸酯系光固化树脂一般在分子两端或侧链上带有高活性的（甲基）丙烯酰基，如：聚酯丙烯酸酯树脂、聚氨酯改性丙烯酸酯树脂、环氧改性丙烯酸树脂、弹性体改性丙烯酸树脂等。其分子结构和分子量的大小，决定着产物的硬度、柔韧性、黏附性、耐介质性和耐久性等，同时对固化反应速度也有影响。

2）单体（活性稀释剂）　光固化丙烯酸酯系树脂通常需配合单体使用。单体一方面用作稀释剂，使胶液具有适当的粘度，便于施工；另一方面单体要具有反应活性，紫外线照射时可以和反应性的低聚物共聚进入树脂网络，在一定程度上调节胶层性能。它们通常是（甲基）丙烯酸的低黏度单酯、双酯和多元酯。单体分单官能和多官能两类，多官能单体实质就是交联剂，可以提高体系的固化速度及某些力学性能。对单体的要求除了应具有高反应性、低黏度和高稀释效果，还要具有挥发性小、低毒、低臭味、对树脂的溶解性和适应性要好等特点。为了调节胶黏剂性能以适合各种不同的用途，在配制胶黏剂时往往使用混合单体，如少量丙烯酸或丙烯酸羟乙酯可以提高黏附性，甲基丙烯酸酯可以提高硬度，丙烯酸酯可增加柔软性，双官能和多官能单体可以加快



固化速度，提高耐热性和耐溶剂性。

3）光引发剂（光敏剂）　紫外光能量较低，在紫外光固化体系中必须采用光引发剂。光引发剂吸收紫外光后产生活性基团，引发聚合固化反应。目前已开发应用的光引发剂有安息香异丙醚、安息香醚异丁醚，二苯甲酮，联苯甲酰二甲基缩酮、苯甲酰基二乙基缩酮、硫杂蒽酮等。选择光引发剂时要综合考虑其引发效率、在胶液中的溶解性、稳定性、毒性及价格，以及对光源要求等因素。

（2）性能和改性

紫外光固化丙烯酸酯胶粘剂固化速度快，室温数秒钟即可完全固化，适合于自动化快速装配流水生产线；无溶剂、毒性小，节能，仅为热固化能耗的 5%左右。对多种材料具有良好的粘接性能。

紫外光固化丙烯酸胶黏剂存在氧阻聚的问题，即胶层表面受氧的阻聚固化变慢，固化质量差。解决氧阻聚的途径有两个方面。一是用物理隔离的方法隔绝氧气，一般用惰性气体保护或用透明薄膜隔氧。另一方面是从胶黏剂的组成上进行改性，可用各种添加剂来抑制氧的作用，也可以探寻更有效的不受氧阻聚的引发体系如阳离子引发剂。

在紫外光固化丙烯酸胶黏剂体系中加入叔胺，可有效地抑制氧的阻聚作用。一方面它可耗体系中的氧，把体系中阻聚的氧转化为各种能引发聚合的活性成分；一方面它与光引发剂有协同效应，可以进一步提高光引发效率和固化速度。

近年来，正离子紫外光固化丙烯酸酯胶黏剂体系引起了人们的广泛兴趣。光引发的正离子聚合没有氧气的阻聚问题，可不用氮气保护在空气中很快完成聚合，在工业上有很大的开发价值。此外，通过烯烃、环氧、缩醛、内酯、硅酮以及其他杂环化合物单体的正离子聚合或共聚合，可得到更好理化性能的粘接材料。

紫外线固化的胶黏剂主要用于光学透镜、玻璃工艺品、玻璃框架的黏合，玻璃与塑料板、铝板、光学纤维、偏光膜的黏合；印刷电路、工艺制品、电动机、导线定位、车灯装配、铭牌标签、液晶显示板、牙科的矫型填充等。所得制品美观、高级，使用工艺简便、生产效率高。此外还可在涂料、复合材料、油墨、压敏胶的生产中广泛应用。

8.2.4　厌氧胶

厌氧胶是一种有氧气存在时可以长期保持液态不固化，一旦隔绝空气便自行迅速固化的胶黏剂。它是 20 世纪 50 年代由美国 GE 公司发明的，国内自 70 年代后期开展生产。具有单组分、使用方便，室温固化、无溶剂、耐老化、低毒等特点。已成为电气、机械、汽车、飞机工业等装配线上不可缺少的胶黏剂和密封材料。

（1）组成与结构

厌氧胶是由主剂和配合剂构成。主剂是厌氧胶的最基本成分，约占总质量的 80%～95%，主剂单体分子结构中具有一个或多个丙烯酸或丙烯酸取代物的基团，如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等。选择不同结构的单体可以得到性能千变万化的厌氧胶。配合剂包括引发剂、阻聚剂、促进剂、稳定剂、染料和填料等。

引发剂是构成厌氧胶的另一个重要组分。在隔绝空气后，引发剂产生自由基引发单体聚合。厌氧胶常用的引发剂是那些分解温度较高的有机过氧化物，如异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化甲乙酮等。在厌氧胶中，加入一些特殊的引发剂，如环状的二氧化物、胺类氧化物、糖精-喹啉加和物等，代替过氧化物也是可以的。引发剂用量是单体质量的 0.1%～10%，通常用量为 2%～5%。引发剂用量过多会影响贮存期，用量过少则引发速度太慢。

促进剂的功能是使引发剂分解速度加快，从而促使厌氧胶快速固化。促进剂可以不影响厌氧胶的贮存期和胶接强度。促进剂的种类很多，主要有含氮化合物、含硫化合物和过渡金属化合物，如吡咯烷、1，2，3，4-四氢化喹啉、*N*，*N*-二甲基-间甲苯胺或哌啶等。它们均能使厌氧胶的固化时间缩短在 10 min 以内。

助促进剂有提高促进剂加速固化的作用，但是单独使用助促进剂本身并无促进固化的作用。助促进剂一般是亚胺和羧酸类，如糖精、邻苯二酰亚胺等。

厌氧胶稳定剂的作用是延长胶的贮存期，但又不影响胶的各项性能。通常有两类：一类为阻聚剂，可与游离基结合使之失去活性，如酚类、多元酚类，醌类，胺类，铜盐等；另一类稳定剂是一些多芳环的叔胺盐、卤代脂肪单羧酸、硝基化合物和金属螯合剂，其稳定效果十分显著。

厌氧胶除了上述主要成分外，实际使用中还需根据不同要求加入一些其他助剂，如加入增塑剂（邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二辛酯等）适当增加胶的塑性；加入触凝剂（气相二氧化硅等）避免胶在垂直面上流淌；加入增稠剂（聚醋酸乙烯酯，聚乙烯醇缩丁醛和聚乙二醇等）增加胶的初粘力；加入颜料以识别不同牌号的厌氧胶；加入填料（二氧化铁，氧化铝和硅微粉等）降低成本、降低固化后的收缩率和调节胶的膨胀系数。

（2）性能和改性

厌氧胶在与氧（空气）接触的情况下，存放期可达一二年。而在隔绝氧气（空气）时，几分钟到几十分钟就能将被胶接件定位，并很快固化，发挥胶接、密封作用。厌氧胶是单组分、无溶剂、在与空气隔绝后便可室温固化，且胶接处之外的部分不固化，易于清洁。因此采用厌氧胶安全、方便、可以节约能源，便于进行自动化流水作业。

由于厌氧胶的组分灵活、选择性大，可以通过单体和配方来设计和调节其性能。单体和配方的不同，可以使强度从结构胶的高强度降低到可再拆装的低强度；可以使胶的耐温性能从 -60℃以下到 200℃以上；使胶层从硬脆性胶到高弹性胶等。

厌氧胶的综合性能好，具有良好的耐热、耐寒，耐酸、耐碱、耐盐、耐水、耐油、耐醇等性能。厌氧胶的不足之处在于：间隙过大时不易固化，一般允许间隙为 0.10～0.25 mm。不适宜于疏松或多孔材料如泡沫塑料的胶接。这是因为这些材料不能有效隔绝氧气，厌氧胶受氧阻聚难以固化完全。胶接非金属材料或一些惰性金属材料如不锈钢、铬、锌、锡等表面时，需使用表面促进剂。

通常厌氧胶实际较长期耐热温度在 150℃或以下，限制了厌氧胶在高温条件下的应用。近年来人们在耐高温厌氧胶粘剂合成和应用方面开展了大量的研究，取得了一些成果。可以加入有机硅单体和加入马来酰亚胺等耐热性能好的单体进行改性。马来酰亚胺在胶中含量达 10%以上即能明显的提高胶液固化后的热性能。

使用含有强极性基团的（甲基）丙烯酸双酯可以提高厌氧胶的胶接强度，作为结构型厌氧胶使用。例如，用环氧-甲基丙烯酸酯、聚氨酯-甲基丙烯酸酯作为主剂的第二代丙烯酸酯厌氧胶较之于第一代（多元醇双甲基丙烯酸酯型）在粘接强度上有大幅度的提高（表 5.5-66）。

（3）用途

厌氧胶以其性能优异、使用方便而广泛应用于汽车、摩托车、飞机、船舶、工程机械、工业设备、机电、家电、文体用品等领域，主要作用是螺纹锁固、密封、平面密封、零件固持、管螺纹密封、微孔微缝密封等。国外资料中的一些厌氧胶配方见表 5.5-67。

表 5.5-66　第一代和第二代结构型厌氧胶性能比较

性能	第一代	第二代
剪切强度/MPa	12.6~28.1	14.0~31.6
抗拉强度/MPa	21.1~56.2	21.7~70.2
冲击强度/kJ·m^{-2}	8.1~31.5	16.8~52.5
疲劳强度/MPa	56~84	56~105
T-型剥离强度/kN·m^{-1}	0.54~2.72	0.91~4.54
使用温度/℃	-55~220	-60~225
固化时间/min	0.51	1.53
伸长率/%	2	50

表 5.5-67　国外资料中的一些厌氧胶配方

组成物	用途及质量份				
	低强度触变性锁固胶	中强度锁固胶	通用型固持胶	平面密封胶	通用型结构胶
双甲基丙烯酸多缩乙二醇酯	45~50	60~65	65~70	10~15	—
甲基丙烯酸聚氨酯树脂	—	—	—	70~75	45~50
油酸单多缩乙二醇酯	35~40	—	—	—	—
二辛酸多缩乙二醇酯	—	20~25	—	—	—
甲基丙烯酸羟烷基酯	—	—	15~20	—	30~35
聚合物增塑剂	—	—	—	—	10~15
古马隆-茚树脂	—	—	5~10	—	—
甲基丙烯酸乙酯	—	—	3~5	—	—
聚醋酸乙烯酯	—	5~10	—	—	—
蓖麻油衍生物	—	1~3	—	—	—
糖精	3~5	1~3	1~3	1~3	0.1~1
N，*N*-二烷基甲苯胺	0.1~1	—	0.1~1	—	—
乙酰苯肼	—	0.1~1	—	0.1~1	0.1~1
异丙苯过氧化氢	1~3	1~3	1~3	1~3	—
马来酸	—	0.1~1	—	—	—
丙烯酸	—	—	—	5~7	3~5
取代硅烷	—	—	—	—	1~3
甲醇	1~3	—	—	—	—
氧化硅	3~5	1~3	—	3~5	—
二氧化钛	0.1~1	—	—	—	—
聚乙烯蜡	—	3~5	—	—	—

9　乙烯基类胶黏剂

乙烯基类单体通过自由基聚合反应得到乙烯基聚合物，以其为基料制备的胶黏剂称为乙烯基类胶黏剂，主要包括聚醋酸乙烯及其共聚物类胶黏剂、聚乙烯醇类胶黏剂等种类。有溶剂型、乳液型、热熔型等品种。该类胶黏剂适应性广、粘接性好、性能可调、价格便宜、使用方便，广泛用于纸张、木材、纤维、陶瓷、塑料薄膜、织物、皮革、混凝土等的粘接。

9.1　聚醋酸乙烯及其共聚物类胶黏剂

该类胶黏剂具有原料易得、制备工艺简单、价格低廉，适用性广泛和胶接性优良等特点，是热塑性聚合物胶黏剂中产量最大的胶黏剂品种。

9.1.1　组成与结构

此类胶黏剂是以聚醋酸乙烯及其共聚物树脂为基料，添加适当的增塑剂、填料、防腐剂以及其他助剂组成。主要品种有溶剂型、胶乳型、热熔胶型以及醋酸乙烯与乙烯或羟甲基丙烯酰胺或丙烯酸丁酯等的共聚物胶乳等。

(1) 基料

工业生产聚醋酸乙烯树脂方法有本体、溶液和乳液聚合法等。本体聚合体系黏度太高，很难得到高聚合度的产品，仅适于制造低聚合度聚醋酸乙烯树脂，一般很少采用。主要采用溶液和乳液聚合法，其中约 90% 的聚醋酸乙烯或其共聚物是由乳液聚合法制得的。

1) 聚醋酸乙烯树脂溶液　在溶剂中以过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈为引发剂，使醋酸乙烯均聚制得聚合度在 500~1 500之间的聚醋酸乙烯酯溶液，可直接用作胶黏剂。其反应式如下

$$CH_3COOCH{=}CH_2 \xrightarrow[\triangle]{\text{引发剂}} \left[\begin{array}{c} CH_2-CH \\ \qquad | \\ \qquad COOCH_3 \end{array}\right]_n$$

溶剂型聚醋酸乙烯酯胶黏剂一般是含量为 30%~35% 的丙酮溶液，呈淡黄色的透明黏稠液。

2) 聚醋酸乙烯树脂固体　将聚醋酸乙烯树脂溶液分离，可得到聚醋酸乙烯树脂固体，用于配制热熔胶黏剂。

3) 聚醋酸乙烯树脂乳液　以聚乙烯醇为保护胶体，在一定 pH 值下采用水溶性自由基引发体系，将醋酸乙烯单体在乳化剂的作用下分散于水中并引发聚合得到聚醋酸乙烯酯乳液。可采用连续、间歇或定时自动进料等方法生产。所得乳液不经改性可直接用作胶黏剂，俗称白乳胶。

溶剂：去离子水，也有使用自来水的。

乳化剂：一般采用阴离子乳化剂如十二烷基苯磺酸钠与非离子乳化剂如 OP-10 等的混合型乳化体系，用量分别为单体质量的 1%~2%，调节乳化 HLB 值为 14.5~17.5 可以得到最稳定的乳液。

引发剂：通常采用过硫酸盐作引发剂，如过硫酸铵。用量一般为单体质量的 0.2%~1%，在 60~80℃反应几个小时聚合率几乎 100%。若以过硫酸盐组成氧化还原体系，可降低反应温度、提高聚合反应速率。

保护胶体：聚乙烯醇有较好的乳化性，对聚合体系有良好的稳定作用，同时它又能提高乳液黏度，调节施工性能。一般使用部分醇解的 PVA，如 1788、1792 等，用量一般为单体质量的 10%左右。

pH 值调节剂：一般采用碳酸氢钠使乳液聚合的体系 pH 维持在 6 左右，用量为单体质量的 2%~4%以下。

分子量调节剂：常用四氯化碳、十二碳硫醇与多硫化物等，用量为单体质量的 2%~5%。

(2) 溶剂

溶剂型聚醋酸乙烯类胶黏剂以醋酸乙酯、丙酮、甲苯、甲醇、无水乙醇等为溶剂。乳液型聚醋酸乙烯类胶黏剂则以水为溶剂。

(3) 增塑剂

加入邻苯二甲酸二丁酯、磷酸酯（如磷酸三甲酚酯）等

增塑剂可改善聚醋酸乙烯胶黏剂的脆性、耐水性、光泽性，降低最低成膜温度。

(4) 填料

加入淀粉、高岭土、水泥或轻质碳酸钙等填料，可调节胶液的黏度、初粘力、固化速度，还可降低成本。

(5) 其他助剂

消泡剂：可用辛醇，但硅油最有效。

防冻剂：乙二醇。

防霉剂：有机溴、甲醛、苯酚和季胺盐等，用量为0.1%~0.2%。

有机溶剂：在乳液型胶黏剂中加入甲苯、氯代烷烃或酯类等有机溶剂，可提高乳液的稠度和黏性，降低成膜温度，赋予良好的成膜性，使胶膜致密、耐水，并可提高对含蜡纸、塑料的胶接性。

抗结皮剂：加入甘油、尿素、丙二醇或蔗糖等可防止乳液型胶黏剂表面结皮。

9.1.2　性能

聚醋酸乙烯酯为热塑性树脂，随分子量增加，树脂可由黏稠液体、低熔点固体到坚韧固体物。该树脂为中性，从无色透明到草黄色，无味、无臭、无毒，无明显熔点，随温度升高逐渐软化；可溶于酯、酮、卤代烃等有机溶剂中，不溶于低级醇（甲醇除外）、水和非极性液体，但含有5%~10%水的醇如乙醇、丙醇和丁醇能将其溶解。

商品化的聚醋酸乙烯酯胶黏剂主要是乳液型。其技术标准（HG/T2727—95）如表5.5-68所示。

表 5.5-68　聚醋酸乙烯酯胶粘剂技术标准

项目	指标	
	Ⅰ型（常温型）	Ⅱ型（低温型）
外观	乳白色，无粗颗粒和异物	乳白色，无粗颗粒和异物
pH 值	3~7	3~7
不挥发物/%	35	35
黏度/Pa·s	0.5	0.5
灰分/%	3	3
最低成膜温度/℃	17	4
木材污染性	较涂敷硫酸亚铁的显色浅	较涂敷硫酸亚铁的显色浅
压缩剪切强度（干强度）	9.8	6.9
/MPa 湿强度	3.9	2.0

聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂的主要性能特点如下。

以水为分散介质，不燃烧，无毒、无污染；

分子量高，具有较好力学强度；

黏度一般较低，使用方便，能适用于滚涂、喷涂或挤涂等施胶工艺；

固含量高（一般≥55%），能够室温固化，固化速度快，收缩率低；

胶膜无色透明，不污染被粘物，清洗容易；

胶层具有优良的耐候性，不会被光、氧、臭氧、中等浓度氯或紫光线等射线降解，能耐稀的酸、碱、盐溶液侵蚀，胶层对油、油脂、蜡、润滑脂等呈惰性；

该胶贮存稳定性好，且价格低廉；

用途比较广泛，对多孔材料如木材、纸张、棉布、皮革、陶瓷等有很强的黏合力，初始粘接强度较高；

该胶耐水性差，尤其是不耐沸水，胶层易吸湿，潮湿环境易开胶，耐久性差；

该胶耐热性差，固化后的胶层具热塑性，软化点低（40~80℃），随着温度升高，强度急剧下降，也易出现蠕变现象；

该胶耐冻融性差，-5℃以下冻结，乳液会受到破坏。

9.1.3　改性

对聚醋酸乙烯酯改性的目的是提高该胶黏剂的耐水、耐溶剂、耐热等性能，改性方法有共聚、共混、交联、共聚与交联、共混与交联相结合等。

(1) 共混改性法

聚醋酸乙烯乳液与适当的物质如天然胶乳、丁苯胶乳、羧基丁苯胶乳、氯丁胶乳、VAE 乳液、丙烯酸酯乳液等共混，可以提高耐水性、粘接性、柔韧性；

与脲醛树脂、水溶性三聚氰胺树脂和酚醛树脂等共混，可以提高耐水性、耐热性、抗蠕变性和粘接强度；

与大豆蛋白共混，可以有效地提高初粘性；

与羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺、变性淀粉等共混，可以提高黏度，具有触变性；

与膨润土、白黏土、轻质碳酸钙等共混，可以降低成本，提高耐热性。

(2) 交联改性法

交联改性是使胶膜产生一定程度的交联，增加其网状结构从而提高聚醋酸乙烯乳液的耐水性、耐热性、耐化学性、耐蠕变性、粘接强度等。交联方法可分为外交联和内交联两种。

外交联：在聚醋酸乙烯均聚乳液或共混乳液中加入交联剂，如乙二醛、二羟甲基脲、酚醛树脂、多异氰酸酯、醋酸锌、氯化钙、多价金属盐、多元有机酸等。

内交联：通过共聚在聚醋酸乙烯分子结构中引入交联基团，用作内交联的单体有丙烯酸、甲基丙烯酸、*N*-羟甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、顺丁烯二酸二丁酯等。

(3) 缩醛化改性

加入少量甲醛溶液或多聚甲醛在用聚乙烯醇作为保护胶体的聚醋酸乙烯酯乳液中，使聚乙烯醇发生缩醛化，可以提高胶黏剂的耐水性。

(4) 无皂乳液聚合

传统的聚醋酸乙烯乳液聚合都要加入乳化剂，乳化剂将影响聚醋酸乙烯酯的耐水性、电性能、光学性质等。无皂乳液聚合是在聚合反应过程中不加或仅加微量乳化剂的乳液聚合，可克服乳化剂带来的弊病，1960年国外已在完全不含乳化剂的条件下合成了聚醋酸乙烯酯乳液。

(5) 共聚改性法

醋酸乙烯酯与其他单体共聚是提高聚醋酸乙烯酯胶黏剂性能最有效的方法。共聚单体有乙烯、氯乙烯、丙烯酸、丙烯酸酯、马来酸酐、羟甲基丙烯酰胺、丙酸或葵酸乙烯酯、富马酸酯、反丁烯二酸二异丁酯等。上述共聚组分的引人可以形成内增塑从而提高胶层的韧性，或引入内交联基团，提高耐热性、耐水性、耐化学性和粘接强度等。

最具重要意义的品种是醋酸乙烯与乙烯的共聚物、醋酸乙烯-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液、醋酸乙烯-丙烯酸丁酯-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液等。

1) 乙烯-醋酸乙烯共聚物胶黏剂　以醋酸乙烯与乙烯共聚物为基料的胶黏剂称为乙烯-醋酸乙烯共聚物胶黏剂，简称 EVA 或 VAE。按其醋酸乙烯含量不同分为三类。

① 低醋酸乙烯含量（5%~40%质量份）　这类产品使用本体连续聚合法，在98.1~294.2 MPa、180~280℃下聚



合，制得分子量为2万～5万的共聚物，主要作为热熔胶和塑料制品使用。

② 中醋酸乙烯含量（45%～50%质量份） 这类产品使用溶液或乳液法，在4.9～39.2 MPa、30～120℃下聚合，制得分子量为10万～20万的共聚物。主要用作聚氯乙烯改性剂或制作特种橡胶制品。

③ 高醋酸乙烯含量（60%～95%质量份） 这类产品大多采用乳液聚合法制备。在4.5～4.9 MPa、0～100℃下聚合，制得分子量很高的共聚物。主要用作胶黏剂、涂料以及纸和织物等的加工助剂。

根据醋酸乙烯酯含量和制造工艺的不同，用作胶黏剂的醋酸乙烯酯-乙烯共聚物有热熔胶黏剂和乳液胶黏剂两类。

a) 聚醋酸乙烯酯-乙烯共聚物热熔胶黏剂 含有5%～40%醋酸乙烯酯的EVA共聚物具有结晶性，是制备热熔胶黏剂的黏料。因乙烯含量多于醋酸乙烯酯，习惯将其归于乙烯共聚物，并命名为聚乙烯-醋酸乙烯酯。大多数采用醋酸乙烯酯含量为20%～30%（质量）的共聚物作为热熔胶黏剂的原料，具有较好的强度和韧性。

EVA共聚物热熔胶黏剂的特点为：胶接性、柔软性、加热流动性和耐寒性等优异；耐药品性、热稳定性、耐候性和电气性能优良；与配伍剂的相容性优良，配伍剂的选择幅度宽。可根据性能要求配制多种多样、性能价格合理的热熔胶黏剂；价格低廉、质量稳定。

b) 聚醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液胶黏剂 商品化的VAE乳液中醋酸乙烯酯含量在70%～90%，为无定形聚合物。纯聚乙烯的 T_g 为－78℃，纯聚醋酸乙烯的 T_g 为28℃，含有10%乙烯的共聚物的 T_g 约为10℃，25%的约为－10℃。随乙烯含量的增加，共聚物 T_g 降低，胶膜的柔软性增加。

与聚醋酸乙烯酯均聚乳液相比，VAE共聚物乳液的性能得到明显的提高，体现在：

乳液耐碱性提高，将共聚物胶膜暴露于弱碱性或酸性中1年，未见明显变化；

玻璃化转变温度降低，共聚物乳液胶黏剂对PVC、涂层纸以及其他塑料的粘接性均有大幅度提高；

共聚物乳液胶黏剂的胶接强度、力学性能和耐热性均得到提高。

可采用与聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂同样的方法配制VAE共聚物乳液胶黏剂，可添加聚乙烯醇保护胶体、增塑剂、增稠剂、润湿剂、溶剂、增黏树脂和消泡剂等调节胶黏剂性能。必要时可与交联剂如脲醛树脂、乙二醛等合用，进一步提高其耐水、耐热性能。

2) 醋酸乙烯-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液 由聚乙烯醇作为保护胶体，在水介质中，用水溶性引发剂使醋酸乙烯与羟甲基丙烯酰胺进行自由基共聚而得。

与纯聚醋酸乙烯酯乳液相比，共聚乳液的特性如下：

交联后的胶膜的耐水、耐溶剂、耐热蠕变等性能显著提高，其耐化学药品、耐酸碱性也得到一定程度的改善；

可采用热压工艺，缩短加压时间；

在织物整理中，具有保色性好、颜料黏着力强、物性高等特性，还有一定的防缩、防皱作用。

可提高胶层的耐候性能，处理纸张能提高其拉伸强度。

3) 醋酸乙烯-丙烯酸丁酯-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液 丙烯酸丁酯的 T_g 为－54℃，具有十分明显内增塑效果；羟甲基丙烯酰胺作内交联剂可使共聚乳液具有交联特性。因此，该三元共聚物乳液同时具有内增塑和内交联双重改性特征。与纯聚醋酸乙烯酯乳液以及醋酸乙烯-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液相比，该共聚乳胶具有更好的耐水性、耐热性和初粘性，干燥、固化速度高。

9.1.4 应用

1) 溶剂型聚醋酸乙烯酯胶黏剂 对非极性表面的胶接性优于乳液型，透明度好。可用于多孔性和非多孔性材料如玻璃、织物、云母片、陶瓷、皮革、金属、木材以及某些塑料制品等的粘接。

2) 乳液型聚醋酸乙烯酯胶黏剂 对木材、纸张、金属、玻璃、织物、塑料、陶瓷、混凝土等具有良好的粘接性。广泛用于木材加工业、制品加工业、包装材料制造、建筑装饰等领域。

3) 聚醋酸乙烯酯-乙烯乳液胶黏剂 乙烯组分的引入使该类胶黏剂的可胶接对象扩大，从而拓宽了应用领域。该胶能较好地胶接聚氯乙烯、尼龙、聚酯薄膜、聚二氯乙烯、软铝箔、玻璃纸和聚氨酯泡沫等，而用纯聚醋酸乙烯酯乳液则不能。此外，聚醋酸乙烯酯-乙烯乳液胶黏剂对木材、纸张、织物、皮革、水泥、混凝土、镀锌钢板等胶接性也更好。聚醋酸乙烯酯-乙烯乳液胶黏剂可用作纸盒和包装材用胶黏剂、聚氯乙烯装饰板用胶黏剂、聚氯乙烯皮革胶黏剂、木材胶黏剂、织物加工用胶黏剂、压敏胶黏剂、制作无纺布以及配制水泥、砂浆等。

4) 醋酸乙烯-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液 主要用于取代溶剂型过氯乙烯胶，用于PVC人造革及牛皮纸的粘接；用于含水率高的薄木板与胶合板的粘接；取代脲醛树脂胶黏剂用于复合板的制造；取代聚乙烯醇胶黏剂用于衬领布的粘接；还用于家具、钢琴、铅笔等制造行业。

5) 醋酸乙烯-丙烯酸丁酯-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液 广泛用于无纺布的粘接、油墨纸与PVC的复合，书籍封面涂层以及织物整理剂等。

9.1.5 配方

聚醋酸乙烯酯乳液的生产方法有连续乳液聚合法和间歇式乳液聚合法。

(1) 间歇式乳液聚合法配方例（质量份）

醋酸乙烯	355	PVA17-88	31.5
OP-10	4	DBP	4
过硫酸铵	0.72	碳酸氢钠	1.1
去离子水	318		

(2) 脲醛树脂改性聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂配方例（质量份）

聚醋酸乙烯酯乳液	100	脲醛树脂	30～50
小麦粉	0～30	固化剂	3～5

(3) 再湿性胶黏剂配方例（质量份）

醋酸乙烯酯乳液	68.0	苯二甲酸三丁酯	4.1
PVA17-88（30%水液）	27.2	乙二醇	0.7

再湿性胶黏剂也适合于制作封合胶带，经水再湿后，作纸品的密封。

(4) 醋酸乙烯-丙烯酸丁酯-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液配方例（质量份）

醋酸乙烯	30	丙烯酸丁酯	12
丙烯酸	3	羟甲基丙烯酰胺（60%）	
OP-10	0.4	十二烷基硫酸钠	0.3
过硫酸铵	0.72	去离子水	50

(5) 聚醋酸乙烯酯-乙烯乳液（VAE乳液）胶黏剂配方例（质量份）

醋酸乙烯	45～55	乙烯	10～14
PVA0588	2～3.5	PVA17-88	2～3.5
OP-10	0.1～0.2	过硫酸铵	0.2～0.4
杀菌剂	0.2～0.3	$NaHCO_3$	0.1～0.2
还原剂	0.1～0.2	去离子水	适量

(6) BST-7水基纸塑复合胶黏剂主要成分

VAE乳液（707或705型）	100	复配型改性松香	10



有机磷酸酯（TBP）	2.7	消泡剂	适量

BST-7水基纸塑复合胶黏剂无毒、无味、不燃、无公害，粘接力强、胶膜透明、光泽度高，可代替溶剂型复膜胶用于印刷纸与BOPP复合。

（7）PVC片材与人造板用胶黏剂配方例（质量份）

VAE乳液（BJ-706）	100	PVA 1788	2.5
松香	20	稳定剂	4
非离子表面活性剂	1	增稠剂	7

（8）高速卷烟机用胶黏剂配方例（质量份）

VAE乳液（CW 707）	55	DBP、DOP	5
改性单体	30	混合乳化剂	1.0
消泡剂（正辛醇）		适量	

（9）塑编网布与牛皮纸复合胶黏剂配方例（质量份）

VAE乳液	50～60	增黏剂（松香类）	20～25
DBP	0～10	PVFM	23

（10）木制品用双组分耐水胶黏剂配方例（质量份）

A组分：VAE-705（或707）	50	超细轻质碳酸钙	10
B组分：TDI	20	甲苯（无水）	100

A∶B（质量比）＝10∶1。

（11）磁砖胶黏剂配方例（质量份）

VAE乳液	70	细砂	400
硫酸盐水泥	200	活性黏土	180
水泥	200	水	230
可膨胀水泥	20		

（12）混凝土制品修补用胶黏剂配方（质量份）

VAE乳液	56	粗砂	1 030
水泥	285	水	137
细河砂	840		

（13）VAE乳液压敏胶黏剂配方例（质量份）

VAE乳液（Sunmikaflex610）	100
增黏剂（Staron 2130）	20
DBP	20

9.2　聚乙烯醇类胶黏剂

以聚乙烯醇或聚乙烯醇缩醛产物为基料配制的胶黏剂称为聚乙烯醇类胶黏剂。

聚乙烯醇是由聚醋酸乙烯在甲醇或乙醇溶液中，以NaOH为催化剂水解制得。

聚乙烯醇在酸性催化剂的作用下进一步与不同的醛类缩合得到聚乙烯醇缩醛。

9.2.1　组成

聚乙烯醇类胶黏剂包括聚乙烯醇胶黏剂和聚乙烯醇缩醛胶黏剂两类，通常以水溶液使用。常常添加填料、增塑剂、防腐剂和固化剂等，以达到调节胶接和固化速度、增加胶膜柔性和耐水性以及降低成本等目的。该类胶黏剂的一般组成如表5.5-69所示。

表5.5-69　聚乙烯醇类胶黏剂的一般组成

组成	聚乙烯醇胶黏剂	聚乙烯醇缩醛胶黏剂
黏料树脂	聚乙烯醇	聚乙烯醇缩醛
溶剂	水	乙醇、乙醇与甲苯混合溶剂
增塑剂	聚乙二醇	邻苯二甲酸酯、葵二酸酯
固化剂	硼酸	无机酸
填料	淀粉、黏土	
改性剂	二元酸	酚醛、环氧、橡胶等

9.2.2　性能

1）聚乙烯醇胶黏剂　聚乙烯醇为白色固体物，有粉状或颗粒状，相对密度为1.27～1.31，100℃以上逐渐变色，150℃以上迅速变黑；完全水解级聚乙烯醇熔点为230℃、部分水解级熔点180～190℃；玻璃化温度75～85℃；日光下稳定性很好。

聚乙烯醇胶黏剂性能：胶接性良好，胶膜强度高、坚韧透明、耐腐蚀。聚乙烯醇膜隔离氧的特性是现有聚合物中最突出的，但湿气会大幅度增加其气体渗透性。聚乙烯醇浓度极限为15%～30%，随分子量增高其极限浓度下降。因此聚乙烯醇胶黏剂的缺点是含量太低，而且固化时间较长。

2）聚乙烯醇缩醛胶黏剂　聚乙烯醇缩醛的性能决定于多种因素，一般说来，缩醛相对分子质量增大，胶黏剂的剪切强度提高，但剥离强度下降；树脂中乙酰基含量越高，剥离强度提高，但热强度下降。

9.2.3　改性

1）聚乙烯醇胶黏剂的改性　未经改性的聚乙烯醇胶黏剂的耐水性和胶接速度不够理想，经与硼酸或硼砂反应、凝胶化，可克服这一缺陷。聚乙烯醇对硼砂很敏感，反应强烈，反应后生成二醇缩合物凝胶。

当硼砂达到0.1%的溶液浓度时，该反应呈不可逆状。硼酸反应较弱，仅使聚乙烯醇部分凝胶化。这种反应对pH值很敏感，在pH值为6以上时，发生完全凝胶化。

此外，还可用其他的交联剂使聚乙烯醇交联，提高其耐水性。如乙二醛、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、三甲氧基三聚氰胺树脂、多异氰酸酯等；无机盐如硫酸钠、硫酸锌、硫酸铵、钾明矾等；多元有机酸酯如有机钛酸酯等。

2）聚乙烯醇缩醛胶黏剂的改性　降低游离甲醛含量：在聚乙烯醇缩甲醛胶液中添加适量的尿素或聚丙烯酰胺与游离甲醛反应，可降低游离甲醛含量。反应生成的$-NCH_2OH$又可与聚乙烯醇分子上残留的羟基反应而使树脂产生交联，胶黏剂的耐水性、耐热性、初粘性、粘接强度等都会得到改善。

交联改性：甲苯二异氰酸酯能与聚乙烯醇缩醛分子链上活泼的羟基进行反应产生交联，改善耐水性、粘接强度和耐热性。

共混改性：加入5%～10%的VAE乳液能够提高聚乙烯醇缩醛胶黏剂的干燥速度、粘接强度、胶膜韧性以及对非极性材料的粘接能力。加入苯丙乳液等可较大幅度地提高聚乙烯醇缩醛胶黏剂的耐水性、耐热性和粘接强度。

聚合物合金：聚乙烯醇缩醛胶黏剂一般不能作结构胶。但用酚醛、环氧、橡胶等改性制成聚合物合金胶黏剂，可热固化，是高性能的结构胶。

酚醛-聚乙烯醇缩醛合金胶黏剂：甲阶段酚醛树脂或羟甲基部分被烷基化的甲阶段酚醛树脂与聚乙烯醇缩醛可制备酚醛改性的聚乙烯醇缩醛胶黏剂。酚醛比例增加，交联更充分，高温强度增大，但剥离强度和室温剪切强度变差。

一般用聚乙烯醇缩甲醛或缩丁醛制备该类合金胶黏剂，缩甲醛合金胶具有比缩丁醛合金胶更高的高温强度和使用温度，且具有较好的耐湿热老化、耐水性和耐化学介质性。用于各种金属、玻璃、陶瓷、塑料等材料的粘接，使用温度约为60℃。

环氧-聚乙烯醇缩醛合金胶黏剂：一般选用E-33或E-51环氧树脂与聚乙烯醇缩丁醛或聚乙烯醇缩丁-糠醛制备合金胶黏剂。聚乙烯醇缩丁醛-糠醛-环氧胶可同时具有好的耐热性和韧性。该类胶黏剂可用作金属结构胶，用于镶片或齿轮滚刀、机床导轨等的粘接。

9.2.4　应用及配方

1）聚乙烯醇胶黏剂　聚乙烯醇水溶液可作为办公和家庭用胶水；与酚醛或脲醛树脂混合再添加硅溶胶等，可组成



水性印板纸胶黏剂；在配方中加入淀粉或黏土，可降低成本和调节对纸张的渗透性。加入增塑剂、溶剂和硼砂，可提高其初粘性、固化速度和耐水性、可广泛用于硬纸板、瓦楞纸、纸袋和纸管等的黏接，是淀粉胶黏剂的替代品。

聚乙烯醇胶黏剂可替代淀粉浆糊用于布/布、皮革/布等材料的胶接，克服淀粉浆易霉变、虫蛀等缺点。

聚乙烯醇对水泥成分有很好的粘接力，可掺入水泥中用于粘贴瓷砖等。

低聚合度、低醇解度聚乙烯醇可用于制作水溶性热熔胶黏剂，具有无毒、低熔点、低温熔融黏度低、胶接性良好、胶接效率高等特点。用于书籍装订、鞋、纸盒、纸管、标贴等制造，木制品和纤维织物的胶接，热敏胶黏剂的配制等。

聚乙烯醇还可用作无纺布胶黏剂；纸张表面施胶剂、颜料黏合剂；天然胶黏剂的配合剂；乳液胶黏剂制造过程中的保护胶体、乳化剂、增稠剂等。

纸品胶黏剂配方例（质量份）：

聚乙烯醇	60	新戊基乙二醇	25
甘油三乙酸酯	10	氢化松香甘油酯	5

该配方胶黏剂适用于纸/玻璃纸、纸/铝箔、纸/塑料间的粘合。还可用于制作再湿性标签、包装用再湿性密封胶带和邮票。

2）聚乙烯醇缩醛胶黏剂　聚乙烯醇缩醛树脂与蜡、增塑剂和其他树脂配伍后，制得的热熔胶黏剂适于胶接难粘材料。但因成本太高，用得不多。聚乙烯醇缩醛分子中含有羟基、缩醛基等反应性基团，可与硝化纤维素、酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂或环氧树脂等配伍，制成热固性胶黏剂。聚乙烯醇缩丁醛具有良好的韧性、优良的耐光、耐湿性、透明性和对玻璃的粘接性，可满足生产层压安全玻璃非常严格的耐冲击和光学性能的要求，用于飞机和汽车挡风玻璃的制造。

用缩醛度为50%的聚乙烯醇缩甲醛水溶液，添加适当的添加剂，如多元有机酸、乙二醛、氯化锌、三氯化铝等制成建筑用胶黏剂，如商品名为106、107的胶黏剂。以此为基础，还可配制瓷砖胶黏剂和室内塑料装饰布胶黏剂。聚乙烯醇缩甲醛可代替淀粉用于制鞋工业胶接布/布、布/纸、布/皮革、皮革/皮革等。聚乙烯醇缩醛胶黏剂可用于各类转印工艺中，如复印、照相、静电印刷着色剂等以及烧制陶瓷上的花纸，还可制成固体胶黏剂用于信封、文件袋等封口。聚乙烯醇缩丁醛可胶接木材，生产集成板，具有耐冲击性、抗潮性、柔韧性、坚韧性和抗退色性。

瓷砖胶黏剂配方例（质量份）

107胶　1 20%石灰乳3~5

水性颜料适量

室内装饰布胶黏剂配方例（质量份）：

107胶	100
1%~2%羧甲基纤维素溶液	20~30
水	60~80

纸塑复合胶黏剂配方例（质量份）：

聚乙烯醇缩醛	20~25
VAE乳液	50~60
松香乳液增黏剂	15~35
DBP	0~10
PVM增稠剂	0.1~0.3
硬脂酸钠	0.25
水	20~35

9.3　其他乙烯基胶黏剂

9.3.1　聚氯乙烯胶黏剂

聚氯乙烯胶黏剂是由聚氯乙烯树脂、溶剂和添加剂组成。

1）聚氯乙烯　由氯乙烯单体通过悬浮或溶液聚合制得，一般为白色的粉料。

2）溶剂　常用的溶剂为醋酸乙酯、四氢呋喃、环己酮、丁酮、二氯甲烷等。

3）添加剂　添加顺丁烯二酸可改进胶黏剂的耐水性。

聚氯乙烯胶黏剂粘接力较差，应用范围不广。为提高聚氯乙烯胶黏剂的粘接能力，扩大其应用范围，需对聚氯乙烯树脂进行改性。

氯化改性：将聚氯乙烯树脂溶解于氯代烷烃中通入氯气进行氯化，制得过氯乙烯树脂。再配成10%的二氯乙烷或丙酮溶液，可制得过氯乙烯胶黏剂。其粘接强度优于聚氯乙烯胶黏剂，且耐水性好。

共聚改性：将氯乙烯与少量的醋酸乙烯酯（5%~15%）、顺丁烯二酸（2%~5%）、乙烯等共聚，可制得各种氯乙烯共聚物胶黏剂，可改进粘接性能。

聚氯乙烯胶黏剂主要用于聚氯乙烯板材或薄膜的粘接。

过氯乙烯胶黏剂适用于软质或硬质聚氯乙烯板与聚氯乙烯板材或薄膜的粘接。

氯乙烯-醋酸乙烯共聚物胶适用于聚氯乙烯板材、管材的粘接，也可用于聚氯乙烯与钢板的粘接。

氯乙烯-顺丁烯二酸共聚物胶可用于塑料和金属的粘接。

氯乙烯-乙烯共聚物胶可用于纤维素材料的粘接。

9.3.2　聚苯乙烯胶黏剂

聚苯乙烯胶黏剂由聚苯乙烯树脂、溶剂以及助剂等组成。

1）聚苯乙烯树脂　苯乙烯单体通过自由基聚合或离子型聚合可制得聚苯乙烯树脂。常用的聚合方法有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合等，作为胶黏剂原料的聚苯乙烯树脂通常是以溶液或水乳液形式使用的。

2）溶剂　各种芳烃和卤代烃。

3）助剂　常加入明胶、淀粉、聚乙烯醇或羟乙基纤维素等作保护胶体，以保持胶液稳定；加入氧化锌、硅酸镁、磷酸钙等填料作分散剂，以防止胶黏剂聚结。

聚苯乙烯胶黏剂具有以下特性：胶层无色、无味、无毒；胶层吸湿性小，在潮湿的环境下力学性能和尺寸稳定性良好；电性能和耐化学药品（特别是耐碱性）性能较好；涂胶条件要求较高，要求被粘材料至少有一侧为多孔材料；粘接强度不十分理想。

用丁二烯单体参与苯乙烯共聚可制得苯乙烯-丁二烯共聚物，由此配制的胶黏剂的粘接性能比聚苯乙烯胶黏剂好得多。若以过氧化物为引发剂，采用乳液聚合方法，可制得苯乙烯-丁二烯无规共聚物胶乳，苯乙烯含量小于55%时，共聚物为弹性体，是制备胶黏剂的重要粘料。若以阴离子聚合方法，可制备苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物——SBS热塑性弹性体。SBS既具有聚苯乙烯的溶解性、热塑性，又具有顺丁橡胶的柔韧性和高弹性，非常适合制备多种胶黏剂和密封剂。

聚苯乙烯胶黏剂可用于木材、塑料、纤维等材料的粘接。

苯乙烯-丁二烯共聚物胶黏剂胶层韧性大，常用于制鞋工业粘接皮革和橡胶鞋底；还可用于纸张、织物、塑料、木材等的粘接。

9.3.3　聚乙烯胶黏剂

聚乙烯胶黏剂由聚乙烯树脂、增黏剂和助剂组成。



1）聚乙烯树脂　聚乙烯是由乙烯与少量 α-烯烃或其他单体聚合而成的热塑性树脂。作为热熔胶黏剂树脂原料的聚乙烯是采用高压法合成工艺制备的低分子量（1000～12000）聚乙烯，外观为白色或微黄色粉末或颗粒，密度为 0.90～0.95 g/cm^3，软化点为 80～125℃。

2）增黏剂　天然萜烯树脂。

3）助剂　需加入脂肪烃、微晶蜡等使胶黏剂各组分相容而配制成热熔胶，根据需要还可加入抗氧剂。

聚乙烯为非极性结晶性材料，与石蜡等配成的热熔胶价格便宜、无毒，化学稳定性和热稳定性良好，胶层防潮、耐水，电性能优良，粘接性能良好。其粘接性能与聚乙烯的熔融指数有关，熔融指数低即分子量高时，热封强度、胶层柔韧性以及热黏附作用得到改善。

用丙烯、醋酸乙烯酯、丙烯酸酯等单体与乙烯共聚，可制得二元或多元共聚物，用以配制成热熔胶黏剂，性能得以改善，应用范围得到拓宽。

主要用于食品包装复合薄膜、纸箱纸盒包装热封、汽车地毯背衬、服装衬布、无纺布制作等。适宜于流水线作业，而手工涂胶比较困难。

包装用热熔胶黏剂配方例如下。

配方 1（质量份）：低分子量聚乙烯 90、无规聚丙烯 10、抗氧剂 0.2。

配方 2（质量份）：低密度聚乙烯 80、微晶蜡 20、抗氧剂 1。

9.3.4 聚丙烯胶黏剂

聚丙烯胶黏剂是由聚丙烯树脂、添加剂等组成的热熔胶。

1）聚丙烯树脂　聚丙烯是一种通用型热塑性树脂，由丙烯单体聚合而得，有等规聚丙烯、间规聚丙烯和无规聚丙烯三类。其中，等规聚丙烯和间规聚丙烯都是结晶性树脂，而作为胶黏剂黏料使用的通常是无规聚丙烯，一种白色略带黏性的非结晶性蜡状物，密度 0.79～0.86g/cm^3。软化点 100～160℃，分子量一般为 3 000～30 000。

2）添加剂　可加入石油树脂、乙烯-醋酸乙烯聚合物、酚醛树脂、松香酯、萜烯树脂等作增黏剂。加入石蜡调节熔融黏度，还可根据需要加入适当的溶剂、催化剂或稳定剂等。

聚丙烯胶黏剂的性能与树脂本身的分子量和结晶度密切相关。由于作为胶黏剂黏料的聚丙烯分子量小，结构无规，内聚力低，力学性能差。胶黏剂固化速度慢，耐热性不高。可加入低分子量的聚乙烯或结晶性的聚丙烯树脂以改进其固化速度，提高耐热性。

聚丙烯胶黏剂对聚丙烯、聚乙烯、铝箔、织物、纸张等材料有较好的粘接性能，主要用于包装封合、纸张复合、地毯背衬等粘接。

材料复合用胶黏剂配方例（质量份）

无规聚丙烯（1%丁基羟基甲苯抗氧剂）	90
聚乙烯-醋酸烯酯	5
α-萜烯树脂	20

将各组分加热到 250℃配成热熔胶黏剂，涂敷于重牛皮纸上，用于与牛皮纸、聚丙烯、聚乙烯、玻璃纸、铝箔等材料的复合。

10 杂环高分子胶黏剂

以杂环高分子材料作为基料的胶黏剂称为杂环高分子胶黏剂。由于杂环高分子具有共轭芳杂并环或梯形结构，决定了它们具有高的熔点、玻璃化温度和黏流温度，高的热化学稳定性和热氧化稳定性，高的分子密度、比强度以及弹性模量。因此杂环高分子从一问世便被致力于开发成为一类新型的耐高温的结构胶黏剂，以满足日益发展的新型飞机、导弹、火箭、宇宙飞船、微电子等工业中不锈钢、钛合金、铝合金等金属材料的耐高温结构件粘接需要。

目前国内外对耐高温胶黏剂尚无统一的定义，一般认为能在 121～176℃使用 1～5 年，或在 204～232℃使用 2～4 万小，或在 260～371℃使用 200～1 000 h，或在 371～427℃使用 24～200 h，或在 538～816℃使用 2～10 min 的胶黏剂均可视为耐高温胶黏剂。

在众多的胶黏剂种类中，杂环高分子胶黏剂是一类既具有较高的耐热性，同时又能保持高温强度的胶黏剂。无机胶黏剂有极高的耐热性，耐温一般可达 800℃左右，高的甚至可达 2 000～3 000℃，缺点是黏附性差、胶层脆。一般有机胶黏剂的耐热温度不超过 200℃，超过此温度，胶层会软化或分解，导致开胶而失去胶接作用。改性酚醛胶黏剂、耐热多官能环氧胶黏剂以及有机硅胶黏剂等，耐热温度可达 200～400℃，但也存在着高温黏着性不高、胶层发脆等缺点。

杂环高分子品种繁多，但综合性能好、已作为胶黏剂使用的杂环高分子目前仅限于聚苯并咪唑、聚酰亚胺、聚喹噁啉等少数几种。聚芳砜和聚次苯基硫醚也是两类正处于研究中的耐高温胶黏剂。

10.1 聚酰亚胺胶黏剂

10.1.1 组成与结构

聚酰亚胺胶黏剂是由聚酰亚胺树脂、溶剂、催化固化剂等组成。

1）聚酰亚胺（PI）树脂　通常是由等摩尔比的芳香族二胺与芳香二酐或芳香族二异氰酸酯缩聚而成。第一步反应是生成高分子量的可溶于极性溶剂的聚酰胺酸预聚体，第二步是预聚体在高温下环化脱水生成聚酰亚胺。

2）溶剂　聚酰亚胺胶黏剂所用的溶剂有二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、*N*-甲基吡咯烷酮、二甘醇二甲醚等，以及上述溶剂与甲苯、二甲苯、环己酮等组成的混合溶剂。

3）固化剂　聚酰亚胺胶黏剂的催化固化剂为叔胺，如三乙胺、吡啶等。固化温度 280～313℃，压力 0.5～1.4 MPa，时间 5～10 h。

10.1.2 性能

聚酰亚胺胶黏剂是杂环高分子胶黏剂中综合性能最好的一种胶黏剂，其主要优点是：

优异的耐高、低温性能，可在 -273～260℃下长期使用，短期使用温度可达 539℃，瞬时使用温度可达 800～1 000℃；

耐热老化、耐候性好；

耐油、耐水及各种介质性好；

耐磨性、耐疲劳和耐蠕变性好；

尺寸稳定性高，具有极低的线膨胀系数；

具有独特的电化学性质、气体选择分离性能以及光导性能等，如掺杂后可用作导电分子材料；

所用单体比较简单、合成方便、成本低；

与其他杂环高分子相比，容易进行分子设计和化学改性。

主要缺点在于：

固化条件苛刻，需要在高温高压下长时间才能充分固化；

缩聚型聚酰亚胺胶黏剂黏合工艺复杂、流动性差、固化中有挥发物（如水和溶剂）产生，易产生气泡缺陷；

热固性聚酰亚胺胶黏剂韧性不好、脆性大。

10.1.3 改性

按照合成及加工成形方法，聚酰亚胺可分成两类：热塑



性聚酰亚胺和热固型聚酰亚胺。

热塑性聚酰亚胺：这类材料可溶，以聚酰亚胺形式按热塑性塑料的加工方式成形。

热固型聚酰亚胺：以聚酰胺酸预聚体形式加工成形，然后用化学方法或物理方法脱水环化形成聚酰亚胺。热固型聚酰亚胺又可分为缩聚型和加成形两类。缩合型聚酰亚胺在固化过程中有挥发物如水和溶剂产生，会给胶接件带来结构缺陷，通常在固化时要加压除去气泡。在酰亚胺预聚体末端引入活性基团，即得到聚酰亚胺的改进型产品——加成形聚酰亚胺，是为解决缩聚型聚酰亚胺的缺陷而研制的。它变缩聚反应为加聚反应，在加热固化时，通过活性基团的化学反应使分子链增长和交联，通常得到交联型聚酰亚胺。

（1）热塑性聚酰亚胺胶黏剂改性

热塑性聚酰亚胺胶黏剂是直接以聚酰亚胺形式加工的，其优点是无挥发性副产物产生，可以得到几乎无气孔的胶接件。获得良好热塑性的方法是降低聚酰亚胺分子的刚性、增加柔性，但聚合物的 T_g 以及耐热性也会下降。热塑性聚酰亚胺的研究及改性的方向是在增加聚酰亚胺柔性、获得良好的加工性能的同时，尽量保持缩合型聚酰亚胺优异的力学性能、热氧化稳定性、耐溶剂性等。

全氟脂肪基改性的聚酰亚胺胶黏剂：在聚酰亚胺主链中引入全氟脂肪基，既能赋予聚酰亚胺良好的柔韧性，改善聚酰亚胺的加工性，又能保持缩合型聚酰亚胺良好的耐热性。用含有全氟取代脂肪链的二胺或二酐反应，如用 2，2-双（3，4-苯二甲酸酐）六氟丙烷与一系列二胺作用，即可制备一系列全氟脂肪基改性的热塑性聚酰亚胺。Du Pont、Fiberite 和 Hevcel 等公司开发的 NR-150 系列就属于这一类，是目前唯一商品化了的全氟代脂肪基聚酰亚胺。

芳硫醚或/和芳砜改性的聚酰亚胺胶黏剂：在聚酰亚胺主链中引入芳硫醚或/和芳砜基团，由于主链中氧、硫、砜基等的引入，切断了共轭体系，降低了主链刚性，从而赋予这些高聚物较高的链柔性、较好的加工性和较高的热氧化稳定性。

含双羰基的聚酰亚胺胶黏剂：由 3，3′，4，4′-二苯酮四酸二酐和 3，3′-二氨基二苯酮反应制得的线型聚酰亚胺胶黏剂（LARC-TPI 胶黏剂），分子链中的桥联基团和间位连接方法赋予聚合物热塑性，同时它又具有极优的热氧化稳定性，在空气中 300℃处理过的膜在动态 TGA 测试中 400℃以前无失重现象，在 300℃恒温热老化 550 h 后仅失重 2%～3%。该胶黏剂可制得大面积、无气孔的胶黏剂胶接件。可用作航空和工业上制造柔韧的集成电路所需聚酰亚胺膜的大面积层压板的胶黏剂，以及用于石墨复合材料机翼板的大面积胶接。

聚酰胺-酰亚胺共聚物胶黏剂：含酰胺的聚酰亚胺是一类重要的聚酰亚胺共聚物。酰胺基团的引入使得高聚物易溶、易模塑且易加工。这些性能的获得是以热稳定性下降为代价的。但聚酰胺-酰亚胺仍有可观的热稳定性，介于聚酰胺和聚酰亚胺之间。优点是更易于合成。已商品化的聚酰胺-酰亚胺作胶黏剂有 Amoco 公司的 AI-1030、AI-1137 以及 Rhone-Poulene 公司的 Kerimid 50。

含硅氧烷聚酰亚胺胶黏剂：硅氧烷改性的聚酰亚胺可兼具酰亚胺高温强度和硅氧烷的低温性能。这类共聚物主要通过含硅氧烷的二胺单体或含硅氧烷的二酐单体与普通的二酐单体或二胺单体聚合制备。硅氧烷的引入使得共聚物具有优良的热稳定性和力学性能，并且可溶、易加工。此外，聚酰亚胺的抗冲击性、耐湿性和表面性能也得到明显改善。

（2）热固型聚酰亚胺胶黏剂改性

1）缩聚型聚酰亚胺胶黏剂的改性　针对缩聚型聚酰亚胺胶黏剂的黏合工艺复杂，流动性差，固化时有挥发物产生等缺点，通过适当的改性方法可使其溶解性能、熔融流动性、黏附性能以及耐热性得到改善。

① 改善溶解性能　传统的聚酰亚胺不溶于普通的有机溶剂，限制了在胶黏剂方面的应用。用二苯酮四酸二酐与二苯基甲烷二异氰酸酯反应制备的聚酰亚胺预聚体可溶于普通的有机溶剂，可用作钛合金、不锈钢的胶黏剂，可在 250℃下长期使用，在 400℃下短期使用。用酮酐、苯均四甲酸二酐与二苯酮二胺共聚制备的聚酰亚胺不但溶解性好，还具有优异的耐热性和耐高真空性能，代表产品是 L_{ARC} 系列耐高温胶黏剂。此外，使聚酰亚胺分子上带体积较大的芳稠环、氟原子或其他极性基团，可改进其在普通溶剂中的溶解性。

② 改进熔融流动性　以 3，3′，4，4′-二苯醚四羧酸二酐或四氢萘丁二酸为原料合成的缩聚型聚酰亚胺具有良好的高温加工性能。

③ 提高耐热性　由含苯并咪唑、噻唑、吡啶及喹噁啉等的芳香二胺与二酐类单体缩聚，在杂环高分子主链中引入其他类型的杂环结构，可提高耐热性和热老化稳定性。向杂环高分子主链引入 Si 等杂原子，不但能提高耐热性，耐水性和介电性能也有显著提高。

④ 降低固化温度　固化温度高、固化时间长是聚酰亚胺的最大缺点。利用对或间氨基苯乙烯作调聚剂，不但可控制分子量使流动性和溶解性得到改善，同时也能使固化温度降低 50～60℃。此外，加入适当的催化剂也能将聚酰亚胺的固化温度降至 170℃左右。

2）加成形聚酰亚胺胶黏剂的改性　加成形聚酰亚胺是为克服缩聚型聚酰亚胺的缺陷而研制的。用带有不饱和基团的芳香胺作调聚剂，可制得带有各种活性端基的聚酰亚胺单体或预聚物。常用的不饱和端基有氰基、乙炔基、乙烯基等。此类预聚物贮存稳定、使用方便；溶解性好，可溶于普通溶剂；熔融温度低，在固化温度下依然能流动，提高了对被粘材料的润湿能力，改善了粘接性能。高温固化时，通过活性端基交联形成体型高聚物，变缩聚反应为加聚反应，克服了缩聚型胶黏剂在固化过程中产生挥发物和气泡、固化时间长等缺陷。固化后的胶层耐热性高、黏附性好、耐介质性提高，尤其是耐水、耐湿性突出。

双马来酰亚胺（简称 BMI）：由顺丁烯二酸酐与芳香族二胺合成。端基双键在过氧化物存在或加热时以自由基机理发生聚合和交联。反应温度在 180℃以上时，能迅速热固化成为一种不溶不熔的耐热产物。可在 250℃下长期使用，耐水、耐磨耗性能良好。利用 BMI 的双键的反应活性，进一步用含胺基、酰胺基、羟基等基团的多种化合物如芳香族二胺、环氧树脂及环氧化合物、氰酸酯化合物、酸、酚、酮、酯类化合物、双羟端基有机硅化合物等进行改性，可进一步提高 BMI 熔融流动性、可溶性、胶接性和耐磨性等性能，开发出系列的改性 BMI 胶黏剂。

带降冰片烯端基的聚酰亚胺：用 5-降冰片烯-2，3-二羧酸酐封端的短链芳族聚酰亚胺预聚体，加热固化时端双键进行链增长和交联反应得到基本无气孔、高度交联的高聚物。其耐热性较好，可在 260℃下长期使用，耐水、耐湿热老化性能优良。

带乙炔端基的聚酰亚胺：带乙炔端基的酰亚胺是由芳族四酸二酐和芳族二胺在 *N*-甲基吡咯酮等极性溶剂中生成酸酐封端的酰亚胺预聚体，再与乙炔基芳族胺作用，然后再加热或用乙酸酐化学方法环化脱水，得到乙炔基封端的酰亚胺预聚体（ATI）。用不同的乙炔基取代芳族胺如 3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺和 3-（3-乙炔基苯氧基）苯胺等，可合成了一系列不同的 ATI。ATI 是可溶可熔的 B 阶段树脂，耐热、耐老化、耐水性良好，可作为复合材料制品的胶黏剂。



热固性聚酰亚胺树脂韧性差，影响胶黏剂的剥离强度。剥离强度是结构胶黏剂的关键性能，可以通过耐热性弹性体对聚酰亚胺改性，或者通过在聚酰亚胺分子结构中引入适当的基团等方法增加其柔性，从而提高胶黏剂的剥离强度。

用耐热性弹性体增韧：用硅弹性体、丁腈弹性体、聚氧化乙烯或聚氧化异丙烯弹性体、含氟弹性体等对热固性聚酰亚胺树脂进行改性，可显著提高胶黏剂的剥离强度。其中，以硅弹性体或丁腈弹性体进行增韧是目前最有效的改性方法。

经过加成或共聚方法，在分子链中引入—NH—，—CH_2—，—SO_2—等柔性基团，虽对耐热性略有影响，却能增加柔韧性，大大提高熔融流动性、可溶性、胶接性和耐磨性等性能。通过这种改性手段，使双马来酰亚胺胶黏剂获得了实际应用。如法国 Rhone-Poulene 公司开发的 Kerimid 系列聚氨基双马来酰亚胺（PAMBI）胶黏剂。

用缩聚型聚酰亚胺改进加成形聚酰亚胺的韧性，可以明显地提高胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度。

10.1.4　主要品种、性能及应用

Norlimid A380：由邻二甲苯和间硝基苯甲酰氯反应得到含羟基的氨基芳酯单体。该单体溶于普通溶剂，存放稳定，不受湿气影响，在溶液中加热就形成聚酰胺酸，再经亚胺化就生成聚酰亚胺。分子中的羟基可在高温下发生交联反应，赋予该胶黏剂优异的耐热性，

L_{ARC}系列胶黏剂：由酮酐、苯均四甲酸二酐及二苯酮二胺共聚而得。具有良好的溶解性、优异的耐热性，还具有耐高真空性能。广泛用于钛合金的黏接。各种不同比例共聚物性能见表 5.5-70。

表 5.5-70　L_{ARC}系列胶黏剂的性能

L_{ARC}胶黏剂	聚合单体	预聚物特性黏数	T_g/℃	T_d/℃
L_{ARC}-2	BTDA-3，3’DABP	0.70	272	274
L_{ARC}-3	2 BTDA/1PMDA-3，3’DABP	0.63	269	283
L_{ARC}-4	3 BTDA/1PMDA-4，4’DABP	0.50	279	299

J-27H 耐热胶黏剂：由顺丁烯二酸酐与芳香族二胺反应生成聚双马来酰亚胺，再用环氧树脂改性后制得。具有无溶剂、流动性好、耐水、耐湿热老化等特点。可在 180～200℃固化，使用工艺简便，可用作不锈钢、钛合金等金属材料及碳纤维的粘接。其抗剪强度见表 5.5-71。

表 5.5-71　J-27H 胶黏剂抗剪强度　MPa

被粘材料	-60℃	20℃	200℃	232℃	250℃
铝合金 Ly-12CZ	21.5	21.9	22.9	23.9	23.2
不锈钢	20.4	21.5	26.5	24.7	21.2
钛合金	21.2	18.7	19.4	18.7	18.4

30 号胶：由芳香族二胺、芳香族二元酸酐和芳香族二酰胺聚合得到的聚酰亚胺与二甲基乙酰胺组成的胶液。适用于铝合金、钛合金、不锈钢、陶瓷、应变片基等耐高温、耐辐射的粘接。使用温度 -60～280℃。

P-32 胶：是 3，3′，4，4′-二苯甲酮四酸二酐与 3，5-二氨基苯甲酸-β-氯乙酯的聚合物的二甲基乙酰胺溶液。

P-36 胶：是 3，3′，4，4′-二苯甲酮四酸二酐、氯乙酯和 3，3-二氨基间苯二甲酰胺三元共聚物的二甲基乙酰胺溶液，供玻璃布用胶，用于粘接金属。有关粘接不锈钢的性能见表 5.5-72。

表 5.5-72　几种国产聚酰亚胺胶粘剂粘接不锈钢的性能

牌号	抗剪强度/MPa						常温不均匀扯离强度/kN·m⁻¹	常温 90°剥离强度 kN·m⁻¹
	-196℃	-65℃	20℃	250℃	300℃	350℃		
30-19#	29.5	23.0	22.6	17.0	10.0	8.5	45	4.0
P-32	2.95	24.5	20.7	18.5	10.5	6.7	49	4.6
P-36	30.4	21.0	21.5	17.5	12.4	8.2	52	4.7
PI-G	31.0	29.5	29.2	19.5	14.2	8.5	64	5.2

10.2　聚苯并咪唑胶黏剂

10.2.1　组成与结构

聚苯并咪唑胶黏剂是由聚苯并咪唑树脂、催化剂、溶剂等组成的。

1）聚苯并咪唑树脂（PBI）　PBI 树脂是由芳香族四胺与芳香族二元羧酸或其衍生物缩聚而得。常用的芳香族四胺有 3，3′-二氨基联苯胺（DAB）、1，2，4，5-四氨基苯（TAB）、3，3′，4，4′-四氨基二苯甲烷（TADM）、3，3′，4，4′-四氨基二苯醚（TADE）等。

缩聚方法有溶液缩聚、熔融缩聚和固相缩聚三种。溶液缩聚一般是在高沸点溶剂或多聚磷酸中进行，由于条件相对温和（200℃左右）、工艺简单（一步法缩聚）而最为常用。但不论哪种方法，聚苯并咪唑树脂的分子量都与原料的纯度、摩尔比、搅拌效果密切相关。作为胶黏剂用的 PBI 树脂，一般是二聚体和三聚体，分子量过大，溶解度降低，加工成形性能差。低分子量的预聚物，具有比较好的流动性和对基材的浸润性。预聚物经热固化完全后，就成为不溶不熔的树脂。

2）催化剂　常用的催化剂有磷酸、氨气等。

3）溶剂　聚苯并咪唑树脂预聚物能溶于二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、*N*-甲基吡咯酮、六次甲基磷酰胺、甲酸、硫酸等强极性溶剂。

10.2.2　性能与改性

聚苯并咪唑胶黏剂主要优点是：

黏合性能良好，对多种金属及非金属材料均具有良好的粘接性；

起始黏合强度高于其他杂环高分子胶黏剂；

耐水、耐油、耐介质性良好；

耐高温及瞬间超高温性能优良，见表 5.5-73 和表 5.5-74，聚苯并咪唑树脂玻璃化温度为 480℃，分解温度大于 550℃。

表 5.5-73　聚苯并咪唑胶黏剂耐高温性能

温度/℃	时间/min	剪切强度/MPa
室温	0	30.0
250	200	20.0
300	100	19.6
500	30	9.81
550	10	2.94

表 5.5-74　聚苯并咪唑胶黏剂耐热老化性能

老化温度/℃		260						317			
老化时间/h		0	100	200	300	400	500	50	100	150	200
抗剪强度/MPa	常温	26.4	14.3	7.7	7.0	3.3	2.1	10.8	3.1	2.5	0.5
	250℃	18.4	11.1	8.1	7.6	6.8	1.6	8.9	6.7	5.6	0

聚苯并咪唑胶黏剂主要缺点在于：

与聚酰亚胺相比，热老化性能欠佳；



固化条件太苛刻，必须在高温高压下长时间才能固化；

聚苯并咪唑树脂胶黏剂在缩合、固化过程中会产生挥发物（水与苯酚），致使胶层及界面上出现针孔；

合成用四元胺原料提纯困难，价格高昂，还有致癌危险。

（1）改进聚苯并咪唑胶黏剂耐热老化性能

PBI具有很高的短期耐热性，但聚苯并咪唑核上N-H易受热氧化而导致其耐热老化性欠佳。改进的方法有：

① 甲醛交联法：用甲醛与聚苯并咪唑核上的仲N-H反应，使之转化叔胺、进而交联为三维结构，可使树脂分解温度提高30~50℃。

② 使用高官能团单体，使聚苯并咪唑树脂中具有梯型结构。

③ 用溴甲基硼碳烷与聚苯并咪唑钠盐反应，在聚苯并咪唑的主链或侧链上引入硼碳烷。主链引入硼碳烷可使耐热性提高100℃左右，侧链上引入则提高50℃左右，同时树脂的黏附性和溶解性也有明显改进。

④ 用苯基取代N上的H原子，在一定程度上改进热稳定性，但高聚物是热塑性的，应力会受到一定影响。

（2）改进工艺性能

全芳族聚苯并咪唑胶黏剂虽然热稳定性优良，但溶解性低，成形工艺性差。

1）如果在主链中引入氧、硫、亚甲基或其他基团可以降低其刚性和 T_g，使溶解性和工艺性得以改善，又能保持较高的热稳定性。

2）引入亚甲基及脂肪链：由DAB与间苯二甲酸聚合得到最耐热的全芳族高聚物，T_g 高达430℃，但树脂不熔不融，难以加工成形。如果以间苯二乙酸（M）代替部分间苯二甲酸（I）（I/M = 3/1）在多聚磷酸中进行共缩聚，在高分子主链上引入了亚甲基，高聚物 T_g 降至345℃。耐热性虽有所降低，但溶解性和工艺件得到改进，固化条件也有所缓和，仍是一种性能优良的耐高温胶黏剂。此外，用含 *N*-甲基的芳香四胺与DAB缩聚，合成的 *N*-甲基聚苯并咪唑溶解性得到改善，能溶于普通有机溶剂。

3）引入酯基或酰胺基：用乙二醇或芳香二胺参与缩聚反应，制得聚酯聚苯并咪唑或聚酰胺聚苯并咪唑，虽耐热性有所降低，但具有优良的溶解性和优异的粘接性能，仍是优异的耐高温胶黏剂。

4）在主链中引入醚键、羰基等极性基团，可改进聚合物的溶解性能，同时其力学性能和粘接性能也得到改善。

（3）增加韧性

用橡胶或弹性体对PBI改性，制成的PBI合金胶黏剂综合性能可得到明显提高。

10.2.3 应用及配方

聚苯并咪唑胶黏剂主要用于高温结构部件的粘接。如超音速飞机、导弹及其他空间系统的蜂窝结构部件的粘接与装配。也可作为铝合金、不锈钢等金属材料、聚酰亚胺薄膜、硅片等材料的胶黏剂。

国外聚苯并咪唑胶黏剂商品有Imidite 850和1850、AF-R-100，F-R-121，AF-R-121-1、2等。

Imidite是由3，3′-二氨基联苯胺与间苯二甲酸二苯酯缩聚而成的。Imidite 850是含有34%~35%聚苯并咪唑的吡啶溶液，用于不锈钢、铍和钛合金等的耐高温结构粘接。

AF-R-100是由3，3′-二氨基联苯胺与间苯二甲酸二苯酯缩聚而成的胶黏剂。AF-R-121胶黏剂是由3，3′-二氨基联苯胺与间苯二甲酸二苯酯和对苯二甲酸二苯酯的共聚物。AF-R-121胶黏剂主要用于粘接钛合金和不锈钢。粘接不锈钢蜂窝夹层时，室温时强度虽然较环氧-酚醛为低，但高温时却比环氧-酚醛胶黏剂好。

编写：刘　艳（四川大学）



第6章　表 面 处 理

1　表面处理方法

1.1　机械处理

机械处理目的主要是清洁、除锈、粗化表面。包括有车、钳、磨、铇、铣、砂纸（布）打磨和喷砂（丸）等。对于胶粘用的大面积表面处理通常多用喷砂（丸）方法。采用该方法时要注意处理目的、被处理的材质、形状和尺寸。喷射处理考虑的相关因素如表 5.6-1 所示。

喷射用喷料有石英砂、刚玉砂、金刚砂、河沙、铁渣、玻璃球、烟道灰（硅化合物熔珠）、铁丸、钢丸和铜丸。几种喷射方法的比较列于表 5.6-2 中。

表 5.6-1　喷射处理相关因素

工件
特性：表面、内部结构
种类：非金属（玻璃、聚合物、矿物）；金属（钢铁、非铁金属）
尺寸：在容器内处理 → 玻璃、陶瓷以及小型铸件；在车间处理 → 中型工件；在现场处理 → 船壳、桥梁，建筑

喷射磨料 →
种类：
金属：钢铁 → 铁、铜，钢琴弦线；非铁金属 → Al Ms Cu
矿物：人造的 → SiC,Al_2O_3, 玻璃；天然的 → SiO_2, 玄武岩，花岗岩，石榴石，锆英石
植物 → 核，壳，茬
载流 → 水
特性：
形状 → 圆形，圆柱形，有棱角的
大小 → 分级
材料特性 → 硬度，结构，成分（寿命），耐湿性，磁性
载流：水、蒸汽；空气；无 → 离心力和重力

← 条件
设备形式：压缩空气；喷射器；喷射磨料除锈器
磨料喷射量：定量程序；设备尺寸；距离；压力
磨料喷射速度
喷射角
温度

目的
裸体除锈 → 清除氧化皮
表面精处理：加强的作用 → 提高耐久性；使无光泽 → 局部装饰；磨光 → 表面装饰；抛光 → 涡轮叶片
为覆盖层作准备 → 涂漆、珐琅、电镀、粘接、复合、溅射
切削加工 → 钻、铣

表 5.6-2　几种喷射方法的比较

方法	喷射的材料	应用范围	设备及特点
干喷砂	河砂、石英砂、刚玉砂和玻璃球等 粒度为 20~30 目	除去轧皮、锈蚀并有清洗、减弱反光及去毛刺的作用	大件在露天喷；小件在封闭式的喷砂室进行空压机表压约 0.6 MPa，喷砂室应有旧砂回收装置，喷距约 200 mm
喷丸及抛丸	铁基及非铁基金属的线段，板材碎块、铸钢丸、马铁丸或白口铁丸等 粒度为 6~50 目	去除锻皮、铸皮并可达到较高的精整度用丸时，可提高表面的疲劳强度	喷丸用于小件，压力约 0.6 MPa，抛丸，适用于大量及大面积工件，但不适于薄壁件及较脆弱件
湿喷（水、蒸汽）	石英砂、硅藻土、金刚砂、刚玉砂、锆砂	大表面上除锈，如船舶及钢结构	干砂罐工作压力，约 0.5~0.6 MPa 水罐的工作压力，约 0.34 MPa 砂、水在离开喷嘴前汇合，形成水罩，防止粉尘飞扬。喷距约 100 mm 砂回收后需烘干，方可使用。水中需加 $(NH_4)_2HPO_4$ 及 $NaNO_2$ 等缓蚀剂



喷射料度大小影响被处理的表面粗糙度。表 5.6-3 为湿喷砂料度大小对表面粗糙度的影响。砂料越小表面光洁度越高。

表 5.6-3　湿喷时粒度对粗糙度的影响

粒度目	表面粗糙度
30～50	很粗
50～120	粗
120～250	光滑
250～500	很光滑
500～900	很高的光泽度，只需轻轻擦光，即可得镜状

在喷射处理表面时要注意劳动保护，特别是采取干喷射含硅砂料时，因易产生粉尘，吸入该灰尘易患硅沉着病，所以国家对含硅粉尘的含量有严格的法规，最好用含湿硅砂作喷射材料。

1.2　清洗剂处理

清洗处理的目的主要是脱脂除油及清除表面其他污染物。清洗的方法有手工清洗、浸渍清洗、机械喷洗、电解清洗、蒸汽喷溅、滚筒清洗和超声波清洗等。各种清洗方法的比较见表 5.6-4 所示。

表 5.6-4　各种清洗方法的比较

<table>
<tr><th>方法</th><th>配用清洗剂</th><th>特点</th><th>注意事项</th></tr>
<tr><td>手工清洗</td><td>汽油、煤油、轻柴油、酒精或常温水基清洗剂等无毒或低毒清洗剂</td><td>适于批量小或尺寸很大或形状很复杂的制品，生产效率低，劳动强度大</td><td>操作温度不可过高，防止清洗液伤害皮肤和眼角膜</td></tr>
<tr><td>浸渍清洗</td><td>水基清洗剂、碱性溶液或常用有机溶液</td><td>适于中小型工件。浸渍槽可加热使碱液对流，也可装搅拌器强制循环。钢铁件可在沸腾的高碱度的液中清洗，生产效率高。非铁件，清洗液 pH 值要低，清洗时间则较长</td><td>静止液浓度约为 30～120 g/L；搅动时，浓度低些。工件上原来油污如过多，应在室温下先经溶剂清洗</td></tr>
<tr><td>机械喷洗</td><td>各种清洗剂</td><td>适于大批量生产，可去除中等黏度的矿物油和防锈油。不适于形状很复杂的工件</td><td>碱液浓度一般低于 30～120 g/L，温度可较高（每升高 11℃，时间减少一半）。但过高，会导致工件表面失泽或碱液成分改变</td></tr>
<tr><td>电解清洗</td><td>碱液</td><td>适于各种大小及形状的工件，可在普通电解槽中进行（电压 6～12V、电流强度 2 A/dm^2），工件可作为阴极，也可作为阳极
清洗后，可获最清洁的有适性的表面</td><td>碱液浓度约为 30～120 g/L，应有在 30～60 min 可加热到沸腾的设备
铁基金属及合金用阳极清洗，可避免氢脆；非铁金属阴极清洗，可防止被溶解或失泽
采用周期换相清洗，可加速清洗过程，并得更好质量的表面</td></tr>
<tr><td>蒸汽喷溅</td><td>磷酸盐、卤代烃</td><td>主要用于大型零件或间歇生产的情况下</td><td>可采用 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 3～4 g/L，$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 10～20 g/L 的碱液</td></tr>
<tr><td>滚筒清洗</td><td>碱液、水基清洗剂或有机清洗剂</td><td>适于大量小的或轻的零件及空心件
有精细螺纹的或表面不可划伤而又有尖角和锐边的零件，太薄的和可能套合在一起的工件都不适合</td><td>采用低浓度 4～8 g/L 的碱液，要不易产生泡沫
清洗后，可在转动的滚筒中进行水洗</td></tr>
<tr><td>超声清洗</td><td>各种清洗剂</td><td>适于有狭缝、盲孔、细螺纹等复杂形状的工件，包括压铸件及精密加工件
可去除难溶的油污，如抛光、擦光、研磨及珩磨用的膏剂、钎焊的熔剂、蜡类、指纹及磁性的金属碎屑等
清洗时间，约 15 s 到 1 min</td><td>需有高频发生器，将工业频率调到换能器的共振频率（20～40 kHz、400～800 kHz）
换能器可单独浸入清洗液中或构成清洗槽的一部分，在伸缩时发生强烈清洗作用，常用的规格如下
<table>
<tr><th>换能器</th><th>频率范围/kHz</th><th>可用温度/℃</th></tr>
<tr><td>镍</td><td>20～40</td><td>77</td></tr>
<tr><td>钛酸钡</td><td>40</td><td>52</td></tr>
<tr><td>锆酸铅</td><td>25</td><td>93</td></tr>
<tr><td>石英</td><td>>200</td><td></td></tr>
</table></td></tr>
</table>

清洗剂包括有碱液、有机溶剂和各种水基清洗剂。

1）碱液清洗剂适用于机械或自动清洗，成本费用较低。但对被处理件、设备和工装夹具等有腐蚀性，清洗后需要用大量自来水和无离子水漂洗或冲洗。碱液清洗效果受各种因素影响，增加温度、pH 值和搅动都会改善清洗效果。pH 值应控制在 12 以下，否则会加速腐蚀作用。增加三乙醇胺油酸盐或三聚磷酸钠的含量会提高碱液的清洗能力。各种常用碱性清洗液配方，清洗条件及适用材料列于表 5.6-5 中。

2）有机溶剂或蒸汽清洗主要用于脱脂除油。它具有无腐蚀性、清洗后无需用水漂洗、处理件清洁的特点。但大多数溶剂易燃，对人体有一定危害，需要采取安全措施。通常可在密闭设备中自动清洗。有机溶剂清洗剂品种较多，选用时要考虑清洗能力、条件（常温、加热或汽化-冷凝）、安全（火灾与爆炸）和对人体毒害等因素。其中卤代烃清洗剂的效果较好，常用于蒸汽清洗。清洗用卤代烃的性能及使用特点见表 5.6-6。卤代烃对一般油污的清洗效率比烷烃油高。特别是三氟三氯乙烷和 1，1，1-三氯乙烷比清洗汽油高 1.4 倍。三氟三氯乙烷毒性最小，1，1，1-三氯乙烷次之。其余氯代烷对人的神经都有不同的侵害，要注意劳动保护。

表 5.6-5 碱性清洗液的配方及适用材料

序号	配方及清洗条件①		清洗液 pH 值	适用清洗材料
1	Na_3PO_4 Na_2CO_3 合成洗涤剂 80~100℃清洗	25~35 25~35 0.75 15~20 min	12.0~13.5	铁基金属
2	Na_2CO_3 NaOH Na_3PO_4 80℃，在表压为 0.15~0.2 MPa 下喷淋清洗 10~15 min	8 3 4	12.0~13.5	铁基金属
3	氢氧化钠 磷酸三钠 碳酸钠 硅酸钠 80~90℃，清洗 12~15 min	50~100 10~35 10~40 10~30	11~14	铁基金属
4	碳酸钠 磷酸三钠 OP-乳化剂 水 60~65℃，清洗 1~5 min	3.5~5.0 3.5~5.0 0.2~0.5 余量	10.5~11.5	铁基金属
5	Na_3PO_4 Na_2CO_3 水玻璃 海鸥润湿剂 70~90℃浸洗	40~60 40~50 2~5 3~5 ml/l 10~15 min	<10，不可低于 8.5，必要时加入可溶硅酸盐以抑制腐蚀	铝及合金
6	碳酸钠 磷酸三钠 613 乳化剂 60~70℃清洗	15~20 15~20 10~16 3~5 ml/l	10~12	铝及合金
7	碳酸钠 磷酸三钠 硅酸钠 OP-10 乳化剂 水 60~70℃，清洗	3~7 1~3 1~3 0.2~0.5 余量 1~5 min	10.5	铝、锡、锌及其合金
8	Na_2CO_3 Na_3PO_4 皂粉 70~80℃浸洗	50~60 20~30 1~2 15~20 min	10.5~11.5	黄铜、锌、铝等

① 表内配方数字除指明者外，皆为 g/L。

表 5.6-6 清洗用卤代烃的特性

名称	三氯乙烯	全氯乙烯	二氯乙烷	三氯三氟乙烷	三氯乙烷
分子式	$CHClCCl_2$	Cl_2CCCl_2	$ClCH_2CH_2Cl$	CCl_2F $CClF_2$	CH_3CCl_3
沸点/℃	87	121	40	47.7	74
蒸发潜热（沸点时）/（cal/g）	57.7	50.1	78.7	35.1	53.2
比热容（20℃）/［cal/（g·℃）］	0.227	0.205	0.28	0.22	0.255
蒸气相对密度（空气为 1）	4.53	5.71	2.96	6.97	4.50
最低通风量/（L/h）	3 200	1 400	3 000	500	1 400
工作环境不致中毒的极限数/（g/m³）	100	100	500	1 000	350
挥发损失量/g	1.71	0.94	5.15	4	2.67
相对安全系数（以 CCl_4 为 1）	15	34	16	94	34
热源	低压蒸汽（表压 0.1 MPa）	高压蒸汽（表压 0.34~0.4 MPa）	低压蒸汽	低压蒸汽	低压蒸汽
使用特点	1. 目前使用最多 2. 加稳定剂后，有铝屑存在，亦不致发生分解 3. 要注意控制水分，并远离高温热源和避免阳光 4. 设备要求保持密封性	对清洗高熔点的沥青、蜡类的油污效果较好	对镁制件多余的封闭剂、涂料及树脂的溶解力比前二者为佳	1. 毒性最低，但较贵 2. 目前尚限于较精密的零件、组合件，在金属-聚合物复合材料复合前清洗用	可去除油脂，但不溶解绝缘漆，适用于某些电器的清洗，特别在灌封前处理

3）水基清洗剂主要是以水为溶剂或分散介质的清洗剂。虽然较前面两种清洗液发展较晚，却是各国大力开展和推广的清洗剂，它具有无毒或低毒、不燃不爆、成本低、对处理件和设备无腐蚀，适用于手工或机械清洗。我国也已开发了不少品种，随着消泡剂和防锈剂的成功开发，其产品质量不断提高。常用水基清洗剂的组成、性能和应用列于表 5.6-7 中。

1.3 酸洗处理

1.3.1 普通酸洗处理

酸洗的目的主要是除去锈层，特别是不能采用机械方法除锈时使用。酸洗液中的酸成分主要是硫酸、盐酸和磷酸。有时也用混合酸如硫酸-盐酸或盐酸-磷酸等。为了防止酸洗处理件再次锈蚀，在配方中必须加入缓蚀剂。通常缓蚀剂有 KC、硫脲、α-（或 β-）萘酚（与硫酸配合）、乌洛托品（与硫酸、盐酸或其他酸配合）。常用酸洗液配方、处理条件及特点见表 5.6-8 所示。

对于不能用浸渍式或喷射处理的处理件可采用酸洗膏来除锈。根据处理件的形状涂覆含酸膏状混合物，达到与浸渍式或喷射处理的同样效果。表 5.6-9 介绍了几种除锈酸洗膏。

1.3.2 电化学酸洗处理

电化学酸洗除锈处理是将被处理工件浸在酸或金属盐处理液中作电极，通以直流电而使工件上的锈去掉。该方法与普通的化学酸洗侵蚀法相比具有酸耗量少、质量好、效率高的特点。



表 5.6-7 常用水基清洗剂的组成和性能

编号	组成		工艺参数	适用性
	组分	质量分数/%		
1	SP-1 清洗剂 150 清洗剂 碳酸钠 三聚磷酸钠 硅酸钠 水	1 1 0.2 0.2 0.1 余量	常温 浸洗 清洗时间 3~4 min	铝、铜、锌及其合金工件; 钢铁工件亦可用 清洗动植物油、灰尘油垢等
2	6503 清洗剂 6501 清洗剂 三乙醇胺油酸皂 水	0.2 0.2 0.2 余量	常温 超声波清洗~20 kHz 清洗时间 3~4 min	精加工后的钢铁工件 清洗半固态污物和抛光后的油泥
3	6503 清洗剂 TX-10 清洗剂 聚乙二醇 邻苯二甲酸二丁酯 磷酸三钠 水	0.5 0.3 0.2 0.2 1.5~2.5 余量	常温 超声波清洗~20 kHz 清洗时间 4 min	精加工后的钢铁工件 清洗液态和半固态污物和研磨后残留物
4	664 清洗剂 平平加清洗剂 三乙醇胺 油酸 聚乙二醇 水	0.5 0.3 1.0 0.5 0.2 余量	加热温度 75~80℃ 浸洗 清洗时间 1 min	精加工后的钢铁工件 清洗液态污物效果良好
5	664 清洗剂 水	2—3 余量	加热温度 75℃ 浸洗 清洗时间 3~4 min	钢铁工件 清洗半固态污物和精研、抛光后的油泥
6	105 清洗剂 6501 清洗剂 水	0.5 0.5 余量	加热温度 85℃ 喷洗 清洗时间 1 min	钢铁工件 清洗机油为主的液态污物
7	105 清洗剂 6503 清洗剂 TX-10 清洗剂 水	0.25 0.13 0.13 余量	加热温度 90℃ 喷洗 清洗时间 4~6 min	铁铝合金工件和钢铁工件 清洗液态和半固态污物
8	平平加清洗剂 水	1.0~1.5 余量	加热温度 60~70℃ 浸洗 清洗时间 5 min	铝铜及其合金工件，镀锌钢铁工件 清洗液态和半固态污物
9	664 清洗剂 105 清洗剂 6503 清洗剂 水	1.0 1.0 1.5 余量	加热温度 80~90℃ 浸洗或喷洗 清洗时间 2 min	钢铁工件 清洗半固态和固态污物，并供清洗淬火后黏附的油脂和残盐
10	664 清洗剂 平平加清洗剂 三乙醇胺 乳化油 水	0.3~0.5 0.3 0.3 0.01 余量	加热温度 50~60℃ 浸洗 清洗时间 1 min	精加工后钢铁工件 清洗液态和半固态污物效果良好 清洗后可防锈 2~3 天
11	6503 清洗剂 亚硝酸钠 灯用煤油 石油磺酸钡 水	0.4 0.4 2~3 0.1~0.2 余量	加热温度 35~45℃ 或常温下清洗 超声波清洗约 20 kHz 清洗时间 4 min	钢铁工件 清洗固态污物
12	平平加清洗剂 聚乙二醇 油酸 三乙醇胺 亚硝酸钠 水	0.6 0.3 0.4 1.0 0.3 余量	加热温度 35~45℃ 或常温下清洗 浸洗 清洗时间 2 min	钢铁工件 清洗油脂、钙皂、钡皂等半固态污物，效果良好，有较好的防锈作用



表 5.6-8　酸洗液配方、条件及特点

类型	优点	缺点	使用条件	被酸洗的件	水/L	硫酸（相对密度 1.84）/L	缓蚀剂 /kg	处理时间 /min
硫酸	1）成本较低 2）当酸洗液浓度降低，可提高温度保持原有除锈力	1）处理温度高即易造成“氢脆”和“过蚀” 2）处理时间比盐酸长	1）酸洗液浓度 5%～11% 2）温度 60～80℃ 3）在 10%酸洗液中 Fe^{2+} 含量在 110 g/L 以下时有效	生锈严重 不具抛光面	850	150	3	约 25～40，以氧化物去掉为准
				生锈一般 具抛光面	900	100	5	约 10～30，以氧化物去掉为准
						盐酸（相对密度 1.19）/L		
盐酸	1）除锈速度较快 2）氢脆影响比硫酸小 3）铁盐的溶解度大	易放出有害的 HCl 气体	1）酸洗液浓度 15%～20%左右 2）酸洗时以室温为宜 3）酸洗液中 Fe^{2+} 含量在 130～150 g/L 为宜	生锈严重 不具抛光面	700	300	3	以氧化物去掉为准
				生锈不严重 具抛光面	750	250	5	
				生锈不严重，具高质量抛光面，尺寸要求不变	800	200	20	
						硫酸（相对密度 1.684)/L		
磷酸	1）一般不致发生“过蚀”、“氢脆”现象 2）可简化一些工序，如中和、钝化等 3）形成的保护膜防蚀力好	1）成本比用硫酸、盐酸高 2）酸洗液易为铁离子污染，而致除锈能力降低	1）酸洗液浓度宜为 20%左右 2）温度 40～80℃ 3）酸洗液中 Fe^{2+} 含量以 30 g/L 以下为宜，可保持较好除锈能力	生锈严重	765	140	5	以氧化物除去为准
				生锈不严重	880	70	3	
				生锈硅钢	750	120 硝酸 5 氢氟酸 5 醋酸 5	5	

表 5.6-9　除锈酸洗膏配方及方法

配方	使用方法	说明
配方 1 盐酸（相对密度 1.19）　40% 六次甲基四胺（即乌洛托品）　2% 水　58% 锯木屑　适量 } 作为载体 耐火泥　适量 } 作为载体 配方 2　质量 硫酸（$d=1.84$）　5.33 份 盐酸（$d=1.19$）　1.07 份 六次甲基四胺　0.1 份 黄土　7.6 份 水　6.5 份 草酸　0.07 份 石棉绒　3.8 份	在除去油污的工件表面上涂敷酸洗膏，厚 1～3 mm，常温 20～60 min。有条件最好加热至 30℃以上。应避免曝晒和雨水冲刷。当剥开少许膏层检查除锈合格后，用水冲洗净酸及残留物，对重锈可多次涂敷	为防止酸洗和用水洗后第二次锈蚀，可迅速干燥后贴上胶粘防锈膜；或去酸洗膏后再涂钝化膏。钝化膏的配方如下： 重铬酸钾　9 份 亚硫酸纤维素碱液　1 份 硅藻土　80 份 水　95 份
配方 3　质量 盐酸（30%）　22 g 磷酸（相对密度 1.70）　90 g 硫酸（相对密度 1.84）　200 g 乌洛托品　3 g 硅石粉　200 g 石英粉　80 g 三氧化二砷　1 g 水　180 g	涂敷如上，厚1 mm，40 min 后用水冲去，晾干或烘干，在数小时内不生锈	这是酸洗、磷化一次完成，免去钝化处理



被处理工件作阳极时称阳极侵蚀法。由于电极阳极在电解时放出电子，金属原子变成离子进入溶液，使金属表面的氧化物脱落。阳极浸蚀法的工艺条件及注意事项见表 5.6-10 所示。

表 5.6-10 阳极浸蚀法的工艺条件及注意事项

溶液组分	表面平滑的制件（已去掉氧化铁皮的）		表面粗糙的制件	被置于输送带上的制件
	1 号溶液	2 号溶液		
硫酸（相对密度 1.84）	200 ~ 250	150 ~ 250	10 ~ 20	30 ~ 50
盐酸（相对密度 1.19）				
食盐		30 ~ 50		
硫酸铁（$FeSO_4$）			200 ~ 300	
温度/℃	室温，但也可以提高到 50 ~ 60℃			
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	5 ~ 10		50 或更高	
槽端电压/V	3 ~ 6		10 ~ 12	
时间	依制件表面状态而定，一般为 15 ~ 30 min，或者再多些。当端电压突然上升时，表示铁已经停止溶解，即为侵蚀终点			
说明	此法的严重缺点是易侵蚀过度，只适用于处理外形简单的制作			

被处理的工件作阴极时称阴极侵蚀法，由于阴极反应所产生的氢原子可把金属氧化物还原，而在阴极电解时析出的氢气泡可把氧化物除掉。阴极浸蚀法的溶液组成及工艺条件见表 5.6-11 所示。阴极浸蚀法主要用于非合金钢，由于阴极上同时存在金属还原和氢析出，在被处理工件表面可形成含氢层，造成工件易发生氢脆断裂。为了防止氢脆现象可在处理液中加入铅和锡的离子，以便在工件无锈表面上还原沉积形成覆盖层。由于氢在铅、锡表面的超电压，所以覆盖层上不再析出氢。覆盖层可在碱液中阳极处理而除去。所以电化学浸蚀法处理较繁杂。

表 5.6-11 阴极浸蚀法的溶液组成和工艺条件

工艺	工艺过程的名称	电解液成分/$g \cdot L^{-1}$					温度/℃	电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	处理时间/min	阳极	阴极
		苛性钠	磷酸钠	硫酸	盐酸	氯化钠					
1	脱脂	85	30	—	—	—	80	7	10 ~ 15	工件高硅铸铁和铅工件	铁板
2	浸蚀	—	—	50	30	22	60 ~ 70	7 ~ 10	10 ~ 15		工件
3	除铅	85	30	—	—	—	50 ~ 60	5 ~ 7	8 ~ 12		铁板

1.4 化学转变处理法

1.4.1 金属表面化学转变处理

金属表面经化学转变处理后可以生成致密的氧化物膜、盐类膜或含氧基团，从而改善表面对胶黏剂的粘接力或提高被处理基材的防腐蚀能力。表面化学转变方法有氧化法、铬酸法和磷酸法。这种方法设备简单、操作方便、效率高，适合于处理大型零部件和表面形状复杂的工件（如锐角、尖刺和细长内壁）。

1）氧化法　氧化分酸性氧化和碱性氧化。对于钢铁而言，氧化处理后表面呈现蓝色或黑色，处理后的钢铁氧化膜为磁性氧化铁膜。酸性氧化所形成的保护膜耐腐蚀性和附着力都比碱性氧化法好。酸性氧化液成分组成和使用方法列于表 5.6-12 中。酸性氧化法处理温度较低，时间较短，通常形成约 5 μm 厚的膜。

表 5.6-12 酸性氧化液组成和使用方法

处理液成分		处理温度/℃	处理时间/min	说明
硝酸钙	80 ~ 100 g	100	40 ~ 50	在氧化处理前，务必除油干净，否则处理后氧化膜质量不好，或形成的膜不完整。当处理液中游离磷酸含量低于 2 g/L时，氧化膜呈微晶结构，且不稳定；当高于 10 g/L 时，工件受腐蚀，成膜疏松，并在表面上沉积黑色杂质。所以要注意检查磷酸含量
过氧化锰	10 ~ 15 g			
磷酸	3 ~ 10 g			
水	1 L			
六次甲基四胺 -二氧化硫	6.2 g	66 ~ 77	1 ~ 5	可用浸渍法或喷射法处理。pH 1.1 适于钢铁和铝材。Mn^{2+}、ClO_3^-、NO_3^-、NO_2^-、Fe^{3+} 和六次甲基四胺-二氧化硫是草酸氧化处理液中的加速剂。它们使溶液稳定，膜质量提高。六次甲基四胺（1 份）和二氧化硫（4 份）在室温下经 30 h 反应而制得
草酸	40 g			
醋酸锰	5 g			
配成	1 L			

续表 5.6-12

处理液成分		处理温度/℃	处理时间/min	说明
草酸	50 g	60～70	5～10	适于不锈钢 为使处理后形成的草酸盐膜附着力好，建议在草酸处理前在含氢氟酸的溶液中处理。例在 2% HF + 11% HNO_3 或 4% HF + 20% HNO_3 的混合液中 40～50℃处理 1～5 min，然后冷水冲洗去残酸，连带水膜进入草酸处理液
氯化钠	25 g			
亚硫酸钠	3 g			
钼酸铵	30 g			
氟氢化钠	10 g			
加水配成	1 L			
草酸	15 份			适于钢材和铝材 处理后用铬酸溶液（0.5～5 g/L）洗涤，干燥后膜呈淡黄色。宜及时涂敷或粘接
亚硝酸钠	1.5 份			
铁盐	0.6 份			
酸溶性的有机乳化溶液	15 g/L			
重铬酸钾	70 g	20～70	1～30	适用低压聚乙烯、高压聚乙烯和聚丙烯
硫酸	1 500 g			
水	120 g			

碱性氧化是在含强碱氧化剂的热溶液中浸渍处理。其处理成分组成和工艺条件见表 5.6-13 所示。

除酸碱氧化法外还有过硫酸铵、硫化钾、氯化铵等方法。表 5.6-14 为其他氧化处理液的成分组成及处理条件。

2）铬酸法　铬酸或酸性铬酸盐溶液对有色金属处理时使金属表面生成耐腐蚀的铬酸盐保护膜。控制铬酸处理液成分和处理条件可以获得对金属粘接力好和有适当孔隙的铬酸盐膜。几种金属表面的铬酸处理液组成成分和使用条件列于表 5.6-15 中。

3）磷酸法　钢铁和一些有色金属在经磷酸二氢锌或磷酸锰铁为基料的处理液处理后，表面生成致密的磷酸盐膜。在经磷酸-铬酸盐混合液处理后生成磷铬酸混合膜。这类膜具有很好的黏附能力和抗腐蚀能力。表 5.6-16 为磷酸法处理液成分和应用条件。游离酸度对磷酸法处理效率和质量影响很大。酸度过高，成膜时间增加，所成膜疏松多孔。酸度过低，使处理液很快生成沉淀，膜附着力变差。对磷酸锌型处理液加氧化锌抑制游离酸。对磷酸锰型则加入碳酸锰。若要提高酸度则加入磷酸，用量为每升磷酸处理液加磷酸 1 g。磷酸处理液的温度不能太低，也不能达其沸点，否则磷酸盐膜疏松且不稳定，成膜也较慢。通常处理液中沉淀多时应及时滤去。

表 5.6-13　碱性氧化处理液成分和处理条件

	处理液成分		适用的材料	处理条件			说明
				含碳量/%	溶液温度/℃	处理时间/min	
单槽氧化法	氢氧化钠	600～700 g	碳钢、合金钢	0.7 以上	135～137	10～20	处理完后，用 60～80℃热肥皂水漂洗 2～5 min，再用冷水，后用热水冲洗净处理液残余，热空气吹干。表面深黑色膜，膜薄，易形成红色挂灰
	亚硝酸钠	100～250 g		0.7～0.4	138～142	20～35	
	硝酸钠	50～100 g		0.4～0.1	140～145	35～50，个别情况下可达 120	
	水	1L		合金钢	140～145	60～120，依合金成分而定	
双槽氧化法	第一槽/g·L^{-1}		碳钢、合金钢				第一槽氧化溶液亦可作单槽氧化用，但对于低碳钢和合金钢，氧化时间需延长 30 min 双槽氧化时，第一槽氧化完成后，可直接移入第二槽氧化，不用中间洗涤 槽中可加入 3～7 g/L 甘油，以除去液面上泡沫 双槽氧化膜厚于单槽氧化，不易红色挂灰
	氢氧化钠	550～650		0.7 以上	135～137	40～60	
	亚硝酸钠	100～200		0.7～0.4	135～142	10～15	
				0.4～0.1	135～142	10～15	
	第二槽/g·L^{-1}			合金钢	135～142	10～15	
	氢氧化钠	750～1 000		0.7 以上	—	—	
	亚硝酸钠	150～250		0.7～0.4 0.4～0.1 合金钢	143～150	30～45	
	氢氧化钠	2～3 g	铝、铝镁合金、铝锰合金和铝硅合金		80～100	5～10	膜软、多孔、厚约 0.5～4 μm 氧化后应在 20 g/LCrO_3 溶液中在室温下钝化 5～15 s，再在 50℃下烘干
	无水碳酸钠	50～60 g					
	$Na_2CrO_4·4H_2O$	15～20 g					
	配成 1 L						



表 5.6-14　其他氧化处理液成分及处理条件

处理液成分			处理温度/℃	处理时间/min	说明
硫化钾碱 15 g 氯化铵 40 g 加水配成 1 L			15 ~ 40	根据要求的膜色泽而定，时间长，色泽深	适于银的表面转变 硫化钾碱可由 2 份硫黄在铁器中熔融后加入氢氧化钾反应而成
氯化铁/g	硝酸（相对密度 1.42)/g	水/L	20 ~ 30	15 ~ 30	适于铜和铜合金 处理后，自来水和无离子水洗，常温吹干
315	1 500	10			
100	100	1			
100	200	0.7			
200	400	2.7			
过硫酸胺 250 g 水 1 L			20 ~ 30	20 ~ 40 s	适于铜和铜合金快速处理
过硫酸胺 200 ~ 500 g 硝酸银 5 ~ 20 g 水 1 ~ 5 L			20 ~ 40	100 ~ 250	适于聚乙烯、聚丙烯等 银离子是作为催化剂加入，铜离子也有类似作用
碳酸铜 50 ~ 200 g 氨水（25%） 1 L			15 ~ 20	5 ~ 15	适于含铜 55% ~ 68% 的铜合金

表 5.6-15　铬酸处理液组成和使用条件

镁合金											
	配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
溶液组成/g·L⁻¹	重铬酸钾	40 ~ 55		140 ~ 160	30 ~ 50		15				40 ~ 50
	硝酸①	90 ~ 120	180								
	氯化铵（或氯化钠）	0.75 ~ 1.25									
	重铬酸钠		180					120 ~ 170		12	
	铬酐			1 ~ 3				0.5 ~ 1	45		
	硫酸铵			2 ~ 4			15				
	醋酸			10 ~ 20	5 ~ 8						
	明矾				8 ~ 12						
	重铬酸铵						15				
	硫酸锰						10	40 ~ 75			
	硫酸镁							40 ~ 75			
	氟化镁								2		
	硫酸								0.1 ~ 1		
	亚硒酸									24	
	氟化钠					35 ~ 40					
工作条件	pH 值	—	—	—	—	—	4 ~ 5	2 ~ 4	—	—	—
	温度/℃	70 ~ 80	22 ~ 44	60 ~ 70	15 ~ 30	12 ~ 25	90 ~ 100	80 ~ 100	室温	室温	90 ~ 98
	时间/min	0.5 ~ 2.0	0.5 ~ 2.0	0.5 ~ 2.0	5 ~ 15	5 ~ 15	10 ~ 20	10 ~ 20	0.5 ~ 0.75	0.5 ~ 0.75	15 ~ 20
说明		适于铸造镁合金制品坯件。处理后尺寸减小	适于变色镁合金工件，处理后尺寸减小	适于成品和半成品工件。处理后尺寸不变			注意 pH 值变化需及时调整。处理后膜发黑，稳定性好		修复膜时作局部处理用，稳定性不好		系配方 1 ~ 4 处理后的封闭处理剂

① 按 mL/L 计量。



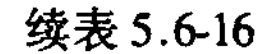
续表 5.6-15

		锌和镉					铝和铝合金	铜和铜合金
	配方	1	2	3	4	5		
溶液组成/g·L⁻¹	铬酐		250～300	5		30～35	3.5～4.0	
	重铬酸钠	170～200			15～25		3.0～3.5	100～150
	硫酸	8～10	10～15	1		2.5～4.3		5～10
	硝酸		10～15	5	10～20	3.5～5.7		
	硫酸钠				10～20			
	醋酸			20				
	高锰酸钾			0.5				
	磷酸					10～15		
	盐酸					5～8		
	氟化钠						0.8	
	氯化钠							4～7
工作条件	pH值	—	—	—	—	—	1.5～3	—
	温度/℃	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温
	时间/min	5～15	5～15	5～30	10～60	30～90	3	3～8
说明		1. 获得带彩虹色的黄绿色膜，对锌（镉）的溶解量较少，适于薄的镀锌（镉）层的钝化 2. 溶液控制要求严格，无抛光作用，溶液含铬量高，要求污水处理。溶液中重铬酸钠不能用重铬酸钾代替	1. 获得光亮的彩虹色黄绿膜，可免去出光工序 2. 溶液控制较配方3严格，对锌（镉）的溶解量较大，溶解含铬量高，要求污水处理	1. 获得略带彩虹色的苹果绿色膜，对锌（镉）的溶解量较少，溶液稳定，易调整，使用寿命长 2. 溶液无抛光作用，光泽稍差，钝化前需先作浸亮处理	1. 获得与高铬溶液相当的外观和防护性能，对锌（镉）的溶解量较少 2. 溶液的抛光效果稍差，钝化前需先作浸亮处理 3. 溶液中和重铬酸钠可用同量的重铬酸钾或铬酐代替	获得的钝化膜比其他几种耐蚀性高，与油漆结合力良好，但溶液变化大，难掌握，湿膜易掉，干后牢固，其颜色为绿色	膜薄（约0.5 μm），无色至深棕色，抗蚀性好，孔少，用于不加涂料时的防护。温度高于60℃时，其抗蚀性降低。应用于不适于阳极氧化的特大部件、组合件，以及含重金属的带孔眼或凹穴的零件	膜薄而稳定。处理后冷水清洗，压缩空气吹干，70～80℃烘干，这样老化处理后的膜对金属基材的结合力好

表 5.6-16　磷酸法处理溶液成分和应用条件

被处理材料		钢铁类								锌合金及锌镉镀件			铝及铝合金
处理液类型及序号		磷酸锌型/g·L⁻¹				磷酸锰型/g·L⁻¹				磷酸锌-锰混合型			磷-铬酸盐型
		厚膜②		中等膜	薄的膜	厚膜		中等膜	薄的膜				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	
处理液成分	磷酸二氢锌	28～36		30～40	50～70								
	磷酸锰铁盐①					30～40	30～40	30～45	40～65	60～65		30	
	硝酸锌	42～56		80～100	80～100		30～50	100～130	50～100	50		60	
	硝酸锰					15～25		20～30					
	磷酸	9.5～13.5	35～40								20～30		
	硝酸		40～45								20～30		
	氧化锌		25～30						4～8	10～15	20～25		
	亚硝酸钠				0.2～1						1.5～2.0	2	
	氟化钠								3～4.5	8			





续表 5.6-16

被处理材料		钢铁类								锌合金及锌镉镀件			铝及铝合金
处理液成分	铬酐												CrO_3 20~25
	氟化氢铵												3.0~3.5
	磷酸												H_3PO_4 (1.1) 50~60
	磷酸氢二铵												$(NH_4)_3HPO_4$ 2.0~2.5
	硼酸												H_3BO_3 0.6~1.2
处理条件	总酸度(点)③	60~80	60~80	60~80	75~95	36~50	48~62	85~110	50~90		55~60	38~43	
	游离酸度(点)④			5~7.5	4~6	3.5~5	10~11	6~9	3~4		2~5	0.5~1.4	
	酸度比	5~6: 1	5~6: 1										
	pH 值									3~3.2	2.4~2.8		1.5~2.2
	温度/℃	92~98	92~98	60~70	15~35	94~98	92~98	55~70	20~30	20~30	28~33	18~25	30~40
	时间/min	10~15	10~15	10~15	20~40	15~20	10~15	10~15	30~45	20~25	25~30	20~30	2~8
		① 磷酸锰铁盐由 Mn $(H_2PO_4)_2·2H_2O$、Fe $(H_2PO_4)_2·2H_2O$ 和游离 H_3PO_4 所组成，各组成物分析含量为：P_2O_5 46%~52%，Mn 不少于 14%，Fe 0.3%~3%，水分少于 19%，水不溶物少于 6%，水溶性硫酸根少于 0.07%，氯化物（Cl 计算）0.06%。 ② 1 号和 2 号配方的溶液组成实际上是同一类型的，仅配制原料有所不同。 ③ 系指 10 mL 磷化处理液，以酚酞作指示剂，用 0.1 mol/L NaOH 已标定溶液滴定时，滴定的毫升数，即总酸度的点数。 ④ 系指上述滴定用甲基橙作指示剂时，滴定的毫升数，称游离酸度的点数。								适于处理锌合金	适于处理镀锌、镀镉或热浸锌的钢板。		膜层致密，厚约 0.5~3 μm，硬度较高，抗蚀性高，需进行封闭处理，可作油漆底层 封闭处理规范： $K_2Cr_2O_7$ 40~50 g/L pH 值 6~7.5 温度 90~98℃ 时间 20~25 min 或在 pH4.5~6.5 的沸水中封闭 20 min

1.4.2 聚合物表面化学转变处理

通常凡含有极性基团，表面能高的聚合物，只要通过水洗、溶剂清洗、砂纸（布）打磨或喷砂处理的方法除去表面污染物或增加表面粗糙度，就可选用大多数溶剂型或热固性或热熔型胶黏剂进行粘接，并能达到一定的粘接效果。但对有些聚合物，特别是聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯等含氟高分子物，由于属非极性或极性很小的低表面能难粘材料，因此必须进行适当表面处理，提高表面能，改进润湿性，达到提高粘接性能。

聚合物表面化学转变处理方法是用高锰酸钾、铬酸、酸性铬酸盐、铬酸-磷酸、过硫酸盐、碘-碘化钾为处理液。其中以硫酸-重铬酸盐反应效果较好。这些方法可用于聚烯烃（聚乙烯、聚丙烯）、聚酯、尼龙、聚苯乙、烯硫化橡胶、ABS 等聚合物。

硫酸-重铬酸盐在工业上用于聚烯烃和 ABS 在镀金属前的清洗剂及聚合物的表面反应。对聚乙烯和聚丙烯反应后，聚合物临界表面张力增加，润湿性、粘接性提高，表面形态也发生突出的变化，可能形成复杂的树根状空穴。具体形状与表面的结晶形状有关，例如聚丙烯的球晶面上，球晶之间不规整区域被优先腐蚀，产生 10~15 μm 深的空穴；在串晶面上，酸蚀产生浅的卵形纹理，因串晶结晶度高，故酸蚀程度小；在片晶面上，中间区受酸蚀，产生深度为 5~20 μm 的深缝穴。所以球晶和片晶酸蚀深度大，有大量机械固着点，适用于金属镀层牢固粘接。无论低密度或高密度结构的聚乙烯经酸蚀之后，表面都会产生细密的粗糙形态。通常处理液的配方、处理温度、处理时间介绍如下。

1）重铬酸钾∶水∶浓硫酸（相对密度 1.84）为 5∶8∶100（质量比）。

用于清洗目的：室温、反应时间 5~10 min。

用于粘接目的：20℃，10 min；40℃，3 min；60~70℃，1 min。

2）三氧化二铬∶水∶硫酸∶磷酸为 2.24∶15∶66∶42.70∶39.40（质量比）

处理温度 20~80℃；1~60 min。

3）碘-碘化钾水溶液（含碘 0.25~0.5 mol/L），处理温度 20~80℃（最好低于 40℃），1~30 min，它可使尼龙 6 和尼龙 66 的结晶形态发生变化。

4）过硫酸铵配方，处理温度及时间参见表 5.6-14。

对含氟聚烯烃（如聚四氟乙烯）则要求用更强烈的氧化剂进行表面处理。处理方法虽能很多，但只有钠氨和钠萘这两种络合物溶液具有商业的实用价值。碱金属在液氨中有很好的溶解性，例如在 100 g 氨液中能溶解 49 g 钾、24.6 g 钠、11.3 g 锂。通常使用钠的 1% 液氨溶液，常温处理 5 s 至 5 min。但是钠氨络合物的稳定性不及钠萘络合物。

钠萘络合物的性能比较稳定、容易操作，所以使用较普遍。配制钠萘溶液要十分小心、严格按操作手续配制，以免发生事故。其配制方法是 1 000 mL 无水四氢呋喃溶剂倒入 2 000 mL带有搅拌器和通氮气管的三口烧瓶中。在脱氧干燥的氮气保护下，用冰浴冷却至 6~8℃，在搅拌下逐渐加入 128 g精萘细粉。等萘完全溶解后，控制温度在 5℃以下，再慢慢加入 23 g 纯金属钠屑（片状或丝状），加钠期间控制溶液温度不超过 12℃。继续通氮气搅拌约 2 h，直至钠屑完全溶解，配制完成。此时所配制的钠萘络合物溶液为墨绿色或黑褐色。制备好的络合物溶液应保存在密封的容器中，有效期可达 3 个月。聚四氟乙烯在氮气保护下，在纳萘络合物溶液中室温反应 1~5 min。然后取出丙酮清洗、水洗、烘干即可。反应处理后的聚四氟乙烯表面呈棕色至棕黑色，应立即粘接或供其他使用。否则就要用氮气保护被处理的表面。用

过的废钠萘液尚有反应活性和腐蚀性，应谨慎地加入乙醇，然后加水稀释处理，不许盲目倾倒。我国目前已有商品化的糊状钠萘处理剂品种，使用时无需氮气保护，可直接涂于待处理部位，十分方便。

1.4.3 综合化学处理法

为了较快除去被粘工件表面的油污和锈蚀，可以采用综合除油-除锈一次完成的二合一法。对于油污锈蚀层较薄的工件，还可采用除油-除锈-磷化-钝化一次完成的四合一法。这种方法处理后的金属表面生成抗腐蚀和粘接性好的磷酸盐膜，有利于粘接。综合化学处理法的配方、处理条件见表5.6-17所示。

表 5.6-17 综合化学处理法配方及条件

	四合一处理法				二合一处理法	
	材料名称	额定含量/g·L⁻¹	允许范围/g·L⁻¹		材料名称	质量分数
处理液成份	磷酸二氢锌	140	140~230		硫酸	10%~20%
	硝酸锌	150	150~170		若丁（酸量的）	0.4%
	氯化镁	20	15~30		平平加 OS（含聚氧乙烯脂肪酸酯）	0.6%
	酒石酸	5	5~10		烷基苯磺酸钠	0.6%
	重铬酸钾	0.3	0.2~0.4			
	钼酸铵	1.0	0.8~1.2			
	烷基磺酸钠	30 ml/L	20~40 ml/L	根据油污情况，允许范围较大，可适当加 OP 乳化剂，加强去垢能力		
处理条件	游离酸度 17~25（滴） 总酸度 170~220（滴） 游离酸:总酸度=1:（7~10） 温度 55~65℃ 处理时间 5~15 min				20~70℃ 15 min 到 1 h	
说明	前四种成分溶于水并稀释到总体积的2/3。将重铬酸钾和钼酸钠分别溶解后加入前一部份溶液中，再加入烷基磺酸钠稀释到规定体积 磷酸二氢锌可用磷酸二氢铵代替；氯化镁可用硝酸钙、氯化钙、硝酸镁代替；酒石酸可用其钠盐代替。烷基磺酸可用烷基苯磺酸纯品代替				烷基苯磺酸钠视工件油污多少而定，油污少时可不使用	

1.5 热空气与火焰处理

热空气处理是将聚合物暴露在高温空气流中，温度约几百度，但处理时间较长。因受高温作用使表面发生氧化，从而引入羰基、羧基和某些氨基，同时也伴有链断裂和交联。这些都有利于提高被处理件的表面张力、极性和润湿性能。这种方法适用聚乙烯和聚丙烯等材料。

火焰处理是将聚合物暴露于火焰的氧化焰中。因为火焰中含有受激原子和原子团，如 O、NO、OH 和 NH 等。这些自由基使聚合物表面脱氢形成自由基，进而使表面非晶区形态增加，并且发生脱氢和氧化反应。导致表面生成了羧基、羟基和羰基等含氧极性基团和不饱和双键。提高了表面的粘接实用性。通常火焰处理的条件：空气与燃气（天然气、甲烷）体的比例为 11:1；被处理聚合物与火焰蓝色内焰的距离为 6~20 mm；被处理聚合物与火焰的接触时间为 0.01~0.1 s。火焰温度高达 1 000~2 700℃。图 5.6-1 为吹塑瓶火焰燃烧处理示意图。对于板材可在输送带上处理，而薄膜可在卷筒组上处理。但是为避免薄片和薄膜表面受高热而发生变形、软化甚至熔融，处理时间要短，还应在薄膜或薄片试样背面紧贴冷却辊筒吸热，保证工件不发生质地与尺寸的变化。

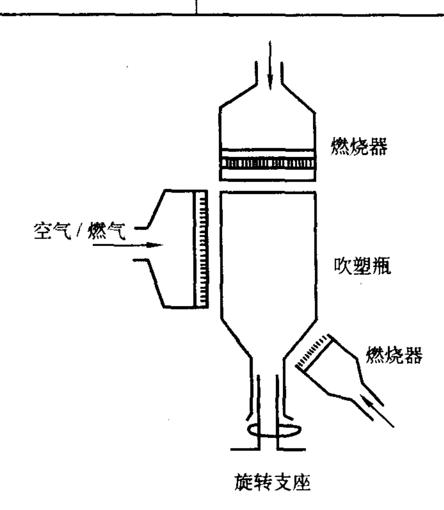


图 5.6-1 吹塑瓶火焰燃烧处理示意图

1.6 等离子体处理

等离子体是一种全部或部分电离的气体状态物质，含有原子、分子、离子亚稳态和激发态，并且电子、正负离子的含量大致相等，故名等离子体。也称其为物质的第四态。

等离子体共有三种类型，即热（高温）等离子体；冷（低温）等离子体；混合等离子体。等离子体可采用放电、高频电磁振荡、冲击波、高能辐射（α-和 γ 射线）等方法产生。

热等离子体是由大气电弧，电火花和火焰产生的，组成等离子体的分子、离子和电子都处于热平衡，温度高达几千度，称为平衡态等离子体或高温等离子体，是研究核聚变的起始物质很有希望的能源。热等离子体适用于对耐高温金属和陶瓷之类的无机材料，为改变表面性质而采用热等离子喷

涂处理。适用于热等离子喷涂用的材料见表5.6-18所示。

表5.6-18　热等离子喷涂用的材料

喷涂材料	熔点/℃	说　明
钨	3 380	这是所有金属中熔点最高的金属，但相当容易涂敷。在大气中涂敷容易包含大量氧气。在烧结温度下退火可除去90%的包含气体。喷涂粉末的最佳粒径为10~40 μm
钼	2 630	这种金属在700℃以上就强烈氧化，需在惰性气体保护下涂敷。被涂敷表面不需要粗糙化。涂层与钢铁表面形成铁-钼合金或氧化铁-氧化钼合金
铬	1 895	这种金属涂层有优良的抗腐蚀性，等离子喷涂比电镀来得快。涂层表面需将小孔封闭，但作待粘接表面则不必封孔
镍和钴	1 454 1491	两种金属作为陶瓷粉的黏结剂而出现在喷涂层中
不锈钢	1 400	作为陶瓷涂层与钢基材料的过渡层或粘接剂。减小陶瓷涂层与基体金属间热膨胀系数的巨大差异。单独用作涂层时表面多孔，利于其他粘接剂粘接
氧化铝	2 050	在氧化焰或还原焰中，直到1 500℃也是稳定的。只是熔化时有很小反应性。喷涂时采用水稳等离子炬有利。为避免喷涂后氧化铝由α-Al_2O_3（刚玉，密度4 kg/L）转变为γ-Al_2O_3（密度3.6 kg/L），导致涂层收缩、开裂和气孔增加，可在氧化铝粉中加少量氧化钛或氧化钙，抑制γ-Al_2O_3的生成
氧化钛	2 125	涂层的气孔为氧化物中之最少者。与基材的粘接力很好。常用陶瓷粉，氧化铝、金属等混合
二氧化锆	2 710	在2 250℃以下完全稳定。应注意除去铪。用时加氧化钙稳定
二氧化铈	2 600	常用于燃烧室内壁
锆酸亚钙	2 333	涂层致密，与基体结合力好。氧化焰中1 300℃以下稳定
硅化锆	2 550	与锆酸亚钙特性相似
氧化钛混合氧化铝	1 995 1 921	加3%氧化钛于氧化铝中，改善氧化涂层组织 1:1两种氧化物的混合物，能承受快速变温，与基体粘接力好
氧化物的金属的混合物		混合物的抗热震性好。混合物中金属易渗透到基体金属中，改善了与基体与涂层的结合力。常用的混合物为氧化铝（60%）+镍（40%）、氧化铝（70%）+铬（30%）、二氧化锆（60%）+钴（40%），后一种抗热震最好
碳化钨	2 870	可单独涂敷，也可添加12%钴粉，以增强结合力和抗热震性。涂层致密、均匀
碳化锆 碳化硼	3 540 2450	在大气中喷涂有部分氧化，所以应严格遵守操作条件，最好无氧喷涂
碳化铪 碳化钛 碳化钽	3 740~4 040 3 147 3 730~4 030	在含氧气氛中不能喷涂，否则氧化严重。必须在脱氧惰性气体中喷涂。与基材结合力好。碳化钛在氮气中1 200℃时生成Ti—C—N化合物，故不能用氮作保护气体

冷（低温）等离子体是在减压（1.3~1 330 Pa）和高频电场下发生辉光放电而产生，少量气体分子被电离产生高温的电子、穿梭运动在常温或接近常温的气体并发生碰撞，此时电子温度高达10^4~10^5 K。而气态的离子和分子的温度和环境相同，一般约为10^2K，远远低于电子的温度，是一种非平衡体系，称为非平衡态等离子体或低温等离子体。冷等离子体是高分子合成、高分子材料表面接枝改性和表面处理的等离子源。

混合等离子体是在常压下或略低的压力下，使用5~50 kV直流或交流高阻抗的电源。在电极间发生的电晕放电或臭氧发生器等产生。电晕放电含有许多均匀分布的热火花、电晕中气体平均温度稍高于大气温度，有时也将其归入低温等离子体范畴。电晕放电等离子体是一种具有工业实用价值、广泛用于聚烯烃膜的表面处理方法。图5.6-2为电晕（电极）放电处理装置示意图。经等离子体处理的聚合物表面在润湿性、粘接性和可印刷性方面都得到了改善。

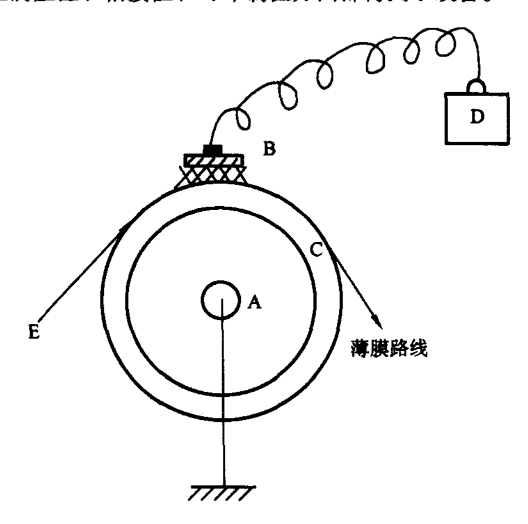


图5.6-2　电晕（电极）放电处理装置示意图

A—接地电极；B—高压电极；C—绝缘层；
D—高压高频电控设备；E—待处理薄膜

等离子体除了可以用于对聚合物表面处理外，也可以用于聚合物表面接枝反应。使聚合物表面引入各种不同单体，以改变聚合物表面性能。

1.7　射线辐照处理

射线辐照处理是指聚合物或材料在紫外线、γ射线、X射线、电子束照射下进行表面处理或可能引起表面化学（如表面接枝）反应。

1）紫外线照射聚烯烃后，可使表面发生氧化和交联反应，导致临界表面张力提高、润湿和粘接性得到改善。为了加速照射反应、缩短辐照时间，通常可先用光敏剂对表面加以处理，然后再辐照。光敏剂有二苯甲酮、偶氮化合物、过氧化物、安息香及其衍生物和卤化物等。例如，将聚乙烯放在三氯乙烯中浸3 min，再用1 000 W紫外线照射5 min，即可达到提高粘接强度的效果。也可以采用加压办法来加速紫外线照射反应。如将聚乙烯膜放入石英管中，通入一定压力的氮气、用波长在253.7 nm以下紫外线照射，在氮气压力为133.3 Pa，照射时间为10~30 min，可得到最好的处理效果。经红外线全反射吸收光谱分析表面，发现在氮气下照射，表面无氧化基因存在，主要不是发生氧化反应而是交联反应导致粘接性提高。

2）X射线、γ射线、电子束对聚烯烃等进行表面处理与表面反应，都有提高润湿性、粘接性和可印刷性的效果。其



中以电子束辐射效果较好。实验结果表明，聚乙烯和铝用环氧树脂粘接时，处理过的聚乙烯和铝用环氧树脂粘接时，处理过的聚乙烯与铝的粘接拉伸剪切强度比未处理时要大10多倍。

射线辐照处理由于设备昂贵、工艺较复杂，多用于聚合表面改性研究，目前尚未广泛工业化应用。

1.8 偶联剂表面处理

偶联剂是一种分子结构中含有化学性质不同的两个基团的低分子物。一个基团的性质亲和无机物，与无机物（或金属原子）表面起化学反应；另一个基团亲和有机物，能与合成树脂起反应形成的化学键，或能互相相溶。偶联剂用在黏接方面可促进胶黏剂与被粘物的相容性，使两者牢固粘接在一起，显著提高粘接强度以及胶层的耐水性和耐久性。例如，45#钢经脱脂处理后，用环氧-聚硫-聚酰胺胶黏剂粘接其剪切强度为20.5 MPa，而表面用KH－550偶联剂处理后再粘接，其剪切强度可达30.5 MPa。另外用在玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）制造方面的偶联剂，可以增加玻璃纤维与树脂的粘接性。对用在金属箔（铝箔）和塑料（聚乙烯）包装复合膜制造时也有很好的效果。偶联剂有硅偶联剂、钛酸酯偶联剂、铬络合物偶联剂、硼酸酯偶联剂、含磷与含铝偶联剂等。

2 处理方法对表面性能影响

同一种材料用不同方法和条件进行表面处理，或同一种方法和条件对不同类型材料的表面处理，其作用结果都不尽相同。为了取得较好的处理效果，应根据对被处理件的性质和实际要求来选择适宜的处理方法和条件。本节仅用几种材料讨论不同处理方法对被处理件性能影响。

2.1 对金属材料的影响

2.1.1 铝及合金

铝在空气中易形成非结晶的氧化膜不适宜粘接，经机械打磨和喷砂处理后可以增加表面粗糙度、清洁表面改进胶黏剂对铝的初粘强度，但对环境影响的稳定性不好。碱液腐蚀虽然可得到高的初始粘接强度，但粘接持久强度较差。对于酸腐蚀法，其中用硝酸，特别含氢氟酸情况下，使粘接件的耐切口增长性十分不好，但却适宜于处理铜铝合金。用铬酸腐蚀液处理后的铝片，其粘接后的抗裂口增长性特别好。用磷酸处理后的铝片，其粘接件的耐湿热老化性好，这一性能优于用铬酸液处理的铝片。表5.6-19为不同氧化方法对铝氧化膜厚的影响。表5.6-20为不同处理方法对铝粘接强度的影响。

表5.6-19 不同氧化方法对铝氧化膜厚的影响

氧化方法	处理溶液及电解条件	氧化膜厚度
电解抛光法	H_3PO_4 30～300 A/dm^2	10 nm
阳极氧化法	H_2CrO_4 2～2.5 A/dm^2	3～6 μm
	H_2SO_4 1.5～1.8 A/dm^2	8～20 μm
	$H_2Cr_2O_4$ 1.5 A/dm^2	10～60 μm
浸渍法	Na_2CrO_4 + Na_2CO_3	0.1～2 μm
电解电容器氧化膜生成法	$NH_4HB_4O_7$ 20～200 V	0.13 μm

2.1.2 钢铁

通常碳素钢表面生成γ-Fe_2O_3的膜（3 nm厚）。不锈钢表面则能生成同样的含铬氧化保护膜。这种保护膜是由Fe_3O_4和局部水合的Fe_2O_3组成。它不仅可提高初始粘接强度，而且可提高接头的耐久性。铬酸盐作为一种抑制剂可促使钢表面生成保护膜。不同的钢材经脱脂与喷砂处理后试片初始粘接强度都有明显提高。但经水浸后强度明显下降。若用硫酸-草酸腐蚀处理后初始强度和耐水性都较前两种方法高。对不锈钢也可用含硝酸的处理液浸渍氧化，得到好的粘接性，但对环境的毒害性要大。磷酸也可用作处理液，它可使钢材表面生成坚硬而有孔的磷酸盐膜，有利于粘接，在涂装工业得到广泛应用。

表5.6-20 不同处理方法对铝粘接强度的影响

表面处理方法	剪切强度/MPa
1）蒸汽脱脂，喷砂（90目砂），碱清洁，重铬酸钠－硫酸处理。蒸馏水冲洗	21.2
2）处理程序同1），用自来水冲洗	20.1
3）蒸汽脱脂，碱清洁，重铬酸钠－硫酸处理，蒸馏水冲洗	19.2
4）处理程序同3），用自来水冲洗	19.4
5）蒸汽脱脂，碱清洁、铬酸－硫酸处理，无离子水冲洗	19.7
6）蒸汽脱脂，重铬酸钠－硫酸处理，自来水冲洗	19.0
7）未封密阳极化处理	13.3
8）蒸汽脱脂，喷砂（90目砂）	12.1
9）蒸汽脱脂，15% NaOH处理	11.5
10）蒸汽脱脂	5.8
11）溶剂（苯）擦拭	2.5

表5.6-21为钢的表面处理方法对粘接强度和耐水性的影响

表5.6-21 钢的表面处理方法对粘接强度和耐水性的影响

钢材种类	表面处理方法	搭接剪切强度/MPa			
		初始值		40℃水浸30天后	
		23℃	80℃	23℃	80℃
不锈钢（EN58B）	三氯乙烯脱脂	20.9	20.0	14.7	17.5
	脱脂，轻喷砂（铝砂）脱脂	24.8	31.4	16.0	18.3
	脱脂，重喷砂，脱脂	26.3	28.6	13.2	16.2
	腐蚀：90℃，15 min 硫酸 100 g/L 草酸 100 g/L 用刷去污物	26.2	28.9	15.1	21.7
	腐蚀：90℃，15 min 腐蚀液如上 在硫酸/铬酸液中去污物	27.3	33.9	21.7	28.8
中碳钢（EN3B）	脱脂	20.4	24.3	9.8	7.3
	喷砂	23.7	27.4	15.9	18.3

注：胶黏剂为AV1566GB（Ciba-Geigy公司）。

2.1.3 铜

在不同的氧化液中，在不同温度下处理铜表面时，都能形成氧化铜膜，但其活性和稳定性却并不完全相同。不同处



理液对铜表面的生成物及厚度的影响列于表 5.6-22 中。不同处理方法对铜的粘接强度也有影响。铜经蒸气脱脂处理，用环氧树脂粘接其剪切强度为 12.5 MPa，经酸蚀处理则可达 16.1 MPa。

表 5.6-22　不同处理液对铜表面的生成物及其厚度影响

表面处理液	处理方法	ESCA 分析的表面生成物	生成物厚度/μm
碱酪朊 50 g 过硫酸钾 10 g 水 1L	90～100℃ 浸 2～4 min	Cu_2O	1.6
浓硝酸 5 g 磷酸（85%） 35 g 冰醋酸 60 g	常温浸 4～5 min	Cu_2O	2.2
浓硫酸 10 g 重铬酸钾 5 g 水 85 g	常温浸 4～5 min	Cu_2O+Cu	2.2
硫酸铜 25 g 硫酸镍 25 g 氯化钾 25 g 水 1 L	60～100℃ 浸 2～4 min	Cu_2O	—

2.2　对聚合物性能的影响

2.2.1　对聚烯烃的影响

聚烯烃（聚乙烯、聚丙烯）材料由于表面张力低、结晶度高、润湿性差、难溶于普通溶剂，属于难粘材料，必须要经过表面处理才能获得较好的粘接性能。

聚烯烃表面处理可采用化学、火焰与热等，离子体、紫外光与放射线等方法。但无论用什么方法处理，都是为了向表面引入杂原子和基团、改变结晶形态、降低结晶度、提高表面张力和润湿性能。

1）化学处理影响　聚烯烃的化学处理最常见的是铬酸腐蚀。支链聚乙烯经铬酸处理后的接触角和表面张力的变化见表 5.6-23 所示。表面处理后接触角下降，表面张力升高有利于粘接。

表 5.6-23　支链聚乙烯经铬酸腐蚀后的接触角和表面张力变化

试验液体	表面张力 γ_{LV} /mN·m⁻¹	接触角/(°)	
		未处理	铬酸处理 71℃，15 min
水	72.8	94	46
甘油	63.4	79	52
甲酰胺	58.2	77	33
液体环氧	48.3	61	29
聚亚乙基二醇	44.5	49	20
磷酸三甲苯酯	40.9	34	8
支链聚乙烯的表面张力 γ_s/mN·m⁻¹	—	34.2	52.3

铬酸处理效果，除了腐蚀液种类外，也与处理温度和时间有影响。表 5.6-24 为腐蚀处理条件对聚烯烃表面组成和粘接强度的影响。

2）火焰和热处理影响　火焰处理实际上是使表面氧化，处理后表面层的含氧量明显提高。含氮量也有提高。用天然气空气火焰处理低密度聚乙烯（LDPE）时，不同处理条件对表面组成和试片用环氧树脂粘接的粘接强度列于表 5.6-25 中。结果表明，处理时间延长，表面、氧、氮含量增加，粘接强度增大。

表 5.6-24　腐蚀条件对聚烯烃表面组成和粘接强度影响

聚合物	处理条件	原子比		带 SO_3H 基 C 原子/%	非 SO_3H 基 O 对总 C 之比/%	搭接剪切强度 MPa	破坏类型②
		C:S	O:S				
低密度聚乙烯	未处理	—	—	—	0.25	0.55	I
	浓 H_2SO_4，70℃×1 h	36.8	3.2	2.7	0.6	3.3	I
	酸 B，20℃×5 s	198	9.1	0.5	3.1	4.8	I+M
	酸 A①，20℃×1min	269	12.7	0.4	3.6	7.5	M
	酸 A，70℃×30 min	80.0	10.4	1.3	9.3	7.6	M
	酸 A，70℃×6 h	47.1	9.5	2.1	13.9	9.5	M
高密度聚乙烯	未处理	—	—	—	0.52	0.38	I
	浓 H_2SO_4，70℃×1 h	64.3	4.2	1.6	1.8	3.5	I
	酸 B，20℃×5 s	145	9.2	0.7	4.3	7.0	M
聚丙烯	未处理	—	—	—	0.25	0.28	I
	浓 H_2SO_4，70℃×1 h	262	9.7	0.4	2.6	1.1	I
	酸 B，20℃×5 s	382	14.5	0.3	3.3	2.8	I
	酸 A，20℃×1 min	283	16.2	0.4	4.6	4.7	I
	酸 A，70℃×6 h	261	13.5	0.4	4.0	11.2	M

① 酸 A 是“标准的”铬-硫酸，按质量比 $K_2Cr_2O_7:H_2O:H_2SO_4=7:12:150$；酸 B 成分如酸 A，但 $K_2Cr_2O_7$ 浓度仅为 A 的 1/100。
② I—明显界面破坏；M—材料破坏。



表 5.6-25　火焰处理 LDPE 的表面组成及粘接强度

聚合物	处理时间/s	天然气流量 /$cm^3 \cdot s^{-1}$	空气流量 /$cm^3 \cdot s^{-1}$	聚合物处理后表面的 O:C/%	聚合物处理后表面的 N:C/%	搭接剪切强度/MPa
LDPE（ALKathene 47）不含添加剂	0	0	0	0.25	0	0.55
	1.2	37	150	16.9	0.94	6.6
	4.8	37	150	31.0	3.2	7.2
	1.2	74	314	15.3	2.2	6.8
	1.2	18.5	75	6.8	0	5.1
LDPE（ALKathene 11）含 0.02% 2.6－二叔丁基－对苯二酚	0	0	0	<0.25	0	0.36
	1.2	37	150	20.5	1.5	5.6
	4.8	37	150	33.4	3.2	7.2
	1.2	74	317	17.3	2.5	6.4
	1.2	18.5	75	5.1	0	5.7

热处理温度对聚乙烯表面组成和对铝的粘接强度的关系列于表 5.6-26 中。从表中可以看出温度、气流、聚乙烯中有无抗氧剂对表面组成与粘接强度的影响。

表 5.6-26　热处理温度与聚乙烯表面组成和铝粘接强度的关系

处理条件	O:C 原子比/%	N:C 原子比/%	搭接剪切强度/MPa	破坏类型①
压在 PET 上 150℃，5 min	≤0.6②	0.0	≤0.4	I
380℃处理，无抗氧剂	7.0	3.0	5.1	I+M
280℃，0.02%抗氧剂	0.17②	0.46	0.6	I
300℃，0.02%抗氧剂	7.4	3.3	4.8	I+M
300℃，0.02%抗氧剂臭氧流	8.4	4.2	5.7	I+M
300℃，无抗氧剂	5.6	1.5	5.7	I+M
300℃，无抗氧剂，臭氧流	6.8	1.9	6.3	I+M
300℃，0.2%抗氧剂	1.5	0.43	0	I
300℃，0.2%抗氧剂，臭氧流	6.2	2.1	3.3	I
300℃，0.2%抗氧剂	0.0**	0.0	0	I

① I—主要是聚乙烯和铝间的界面破坏；M—聚乙烯材料破坏。
② 已检知表面含抗氧剂约 0.2%。

3）等离子体处理影响　聚烯烃经含氧（或惰性）气体等离子体处理后，显著改善了它的润湿性和胶黏剂的可粘性。表 5.6-27 为一些聚合物的表面经气体等离子体处理后的接触角变化。

表 5.6-27　一些聚合物经等离子体处理后接触角的变化

聚合物	未处理接触角/(°)	气体等离子处理后的接触角/(°)				
		O_2	Ar	He	N_2	H_2
低密度聚乙烯	97	50	—	46	—	—
高密度聚乙烯	96	41	—	38	—	—
聚（4－甲基－1－戊烯）	104	60	—	92	—	—
聚苯乙烯	88	0	—	10	—	—
氟化乙丙共聚物	103	103	—	83	—	—
聚二甲基硅氧烷	117	46	83	—	20	44
	99.5	—	10.6	—	—	—

等离子体处理效果与被处理材料种类；处理环境气氛、时间、压力、放电形式、功率大小有关。例如，要使低密度聚乙烯的自粘剥离强度达到 0.5 N/cm，在空气中放电处理只需 5 s，在氮气中放电处理则需要 8 s，而在氩气中更需要 200 s。

表 5.6-28 为电晕放电处理对某些聚合物与纤维素的粘接接头强度的影响。结果表明，聚合物和纤维素都经处理后其粘接接头强度最大。

表 5.6-28　电晕处理对某些聚合物/纤维素粘接件接头强度的影响①

项目	抗剪强度/MPa			
	聚乙烯	聚苯乙烯	聚氯乙烯	聚偏二氯乙烯
处理过程温度/℃	90	110	110	110
未处理的对照物	0.13	0	0	0.05
只处理纤维素	0.13	0.13	0.05	0.20
只处理聚合物	0.43	0.66	0.32	0.22
两者都处理	0.64	1.49	0.52	0.37

① 电晕：60 Hz，15 kV，1 atm（1 atm = 101 325 Pa），50 W。粘接件接头是在规定温度下聚合物对纤维素，加压 0.56 MPa，2 min。

有关聚合物经等离子体处理后，粘接性能得到改善的原因已提出了多种见解。它包括消除了弱边界层的影响；驻极体静电效应；极性基团的引入使界面产生特殊的相互作用，增加了界面吸引；链断裂降低了表面分子量，玻璃化温度和黏度，促使界面间流动和相互扩散等。

4）紫外光辐照影响　紫外线对聚合物表面的辐照效应与等离子体处理基本一致，因为等离子发生时也产生紫外线。不同的是等离子体发射的紫外光波长范围比紫外灯发射的要宽。紫外光不同波长对辐照后聚合物表面组成有选择性。例如，聚乙烯经波长为 184 nm 的紫外线辐照后表面可发生交联作用，而用波长为 253.7 nm 紫外线则不会发生。

无论是在空气中还是在惰性气体中，聚合物用紫外线辐照都可使表面发生氧化、交联和断链作用，从而可提高粘接性和润湿性。例如在空气中用波长 184.9 nm 的紫外线辐照聚乙烯 16 min，然后用环氧树脂胶黏剂粘接，其粘接强度可达到 17 MPa，而在氮气中用同样条件处理后，聚乙烯的粘接强度也能达到 15 MPa。



2.2.2 对含氟聚烯烃影响

聚四氟乙烯是极性和化学活泼性最小、表面张力最低，属于最难粘接的一种材料。它不易被一般化学试剂腐蚀氧化。比较好的有实用价值的方法就是用钠萘、钠氨溶液处理。表 5.6-29 为氟代乙烯－丙烯共聚（FEP）薄膜经钠氨溶液处理后对水的接触角，表面元素组成及粘接剥离强度的变化。

表 5.6-29 FEP 膜经钠氨液处理后对水的接触角、表面组成及粘接剥离强度变化

氟代乙烯－丙烯共聚薄膜 FEP	剥离强度① /N·cm⁻¹	水接触角/（°）		ESCA 结合能（电子伏特 eV）和峰强度（脉冲）/Hz			
		θ_a	θ_r	295 eV C（F）	629 eV F	286 eV C（H.O）	532 eV O
未处理	0	109	93	17，000	140，000	0	0
在 Na/NH3 中腐蚀	15	52	16	0	3，000	17，500	17，500
腐蚀并打磨，未老化	7.9	66	25	4，500	43，000	13，500	14，500
在 200℃老化 96 h	4.4	101	74	10，000	120，000	10，000	6，500
UV 下暴露 100 h	0	91	36	12，500	102，000	5，000	5，500
沸水中 16 天	8.9	54	0	0	2，000	28，000	13，000

① 剥离强度测定的接头是铝膜对夹 FEP 膜用丙烯酸胶黏剂粘接而成。

结果表明：FEP 膜处理后对水的接触降低，润湿性较好；F 元素信号峰减弱，氧元素增强；粘接剥离强度大幅度提高。而且具有一定的耐磨，耐水和耐热性。

3 水洗后处理对表面性能的影响

用各种方法对金属表面进行处理后，通常都要经过水漂洗和水冲洗过程。这一过程除了洗去表面处理中所沾染的化学物质，而且被处理过的表面经水冲洗时常常会发生变化。本节将介绍水洗水质、温度对表面的影响。

3.1 水质对表面影响

处理后的金属试片用不同水质的水进行清洗对表面性能有明显影响。经稀硫酸－铬酸钠腐蚀后的铝合金片（2024#），用不同水质的水清洗，其试片的粘接搭接剪切强度的变化差异见表 5.6-30。这种差异通过表面电子衍射观察发现铝合金表面酸腐蚀后用水快速冲洗或用自来水漂洗处理后都未形成氧化铝晶体，而是一层很薄的无定形氧化物，无定形氧化物表面易被胶黏剂润湿渗透、粘接强度高、属内聚破坏。用蒸馏水和去离子水漂洗后的试片表面都生成结晶氧化铝，结晶氧化铝不易被胶黏剂润湿渗透，本身又呈脆性，所以粘接强度低，属界面破坏。

另外，水中离子种类、离子半径大小、浸泡水洗时间对粘接接头的破坏强度也有影响。例如，在蒸馏水中加入不同离子半径的金属离子。然后观察用这些水浸泡后的铝片粘接强度，发现离子半径小于 0.08 nm 的离子加入水中，经水洗后其铝片的粘接强度高于大于 0.08 nm 的离子。

表 5.6-30 水质对酸腐蚀铝合金粘接强度的影响

水质及处理方法		平均剪切强度/MPa	破坏情况
酸腐蚀，水快冲洗		21.65	100%内聚
酸腐蚀，60℃自来水洗	（pH7.77）	20.41	100%内聚
酸腐蚀，60℃自来水洗	（pH7.45）	20.13	100%内聚
酸腐蚀，90℃自来水洗	（pH7.77）	19.03	100%内聚
酸腐蚀，90℃自来水洗	（pH7.45）	19.51	100%内聚
酸腐蚀，60℃蒸馏水洗	（pH6.20）	6.27	100%界面①
酸腐蚀，60℃去离子水洗	（pH6.38）	6.83	100%界面
酸腐蚀，90℃蒸馏水洗	（pH6.20）	5.72	100%界面
酸腐蚀，90℃去离子水洗	（pH6.38）	5.79	100%界面

① 主要破坏发生在金属表面，金属表面留下彩虹状纹。

3.2 水洗温度的影响

实验证明，腐蚀处理后的试件，水洗时水的温度对试片的粘接性能也有影响。表 5.6-31 是铝合金试片（2023－T3）经脱脂、酸性铬酸盐腐蚀后，分别用各种不同温度水洗 10 分钟后干燥，然后用 828# 环氧胶黏剂黏接的粘接强度变化。从表中数据可以看出，水洗时水温在 66℃，其粘接强度最高。关于水洗温度对粘接强度的影响，有学者认为，铝合金经酸蚀后，水洗过程中氧化作用还在继续，而水洗温度不同可以促使表面生成不同的氧化物膜。水温低于 71℃时生成 β-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 膜，高于 71℃时多生成 α-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 膜。这两种不同膜的试片用环氧树脂粘接时，其粘接强度前者大于后者。

表 5.6-31 水温对粘接强度的影响

水温/℃	平均剪切强度/MPa	破坏种类	
21	19.61	50%	内聚破坏
49	21.38	75%	内聚破坏
66	23.44	100%	内聚破坏
77	12.06	100%	界面破坏
93	17.26	95%	界面破坏

4 不同材料的表面处理

4.1 金属材料的表面处理

4.1.1 铝及其合金

（1）铝及其合金表层结构和特性

铝及其合金是航空工业的重要材料，因此，自二次世界大战以来，胶接技术首先在航空工业中获得了迅速发展。故在各种金属材料中，表面处理和粘接铝的研究最完善。

铝及其合金在空气中暴露生成的氧化铝为无定形且膜厚不均，七天之后氧化膜厚可增至 3.5 nm。表面处理的目的在于去除其天然氧化铝膜，在严格控制试验条件的情况下，制备适于胶接的理想表面。

湿法氧化（如阳极氧化和硫酸－铬酸氧化法）可使生成的氧化膜厚度达 10^2 ~ 10^4 nm。经实验研究证明，阳极氧化生成的表面氧化膜由两层组成。底层氧化铝牢固附于金属铝上，紧密坚实并具有防腐性能；表面层为多孔氧化铝层，由





六角棱柱晶体组成，每个晶体沿轴具有微孔并与表面垂直，有很强的吸附性能，这也是能与胶黏剂产生强粘合力的主要原因。若将试样浸泡于沸水中加热，会很快促使微孔封闭、显著降低其粘合力。

用硫酸－铬酸氧化法制备铝表面时，处理液的温度应控制在75℃以下，生成的多孔表面与阳极氧化膜具有相似的结构。实验证明，在65℃下制备的表面对环氧树脂胶具有最强的吸附作用，其粘接强度也最高。此外，表面经氧化处理后，粘接接头还具有更好的老化性能。

(2) 表面化学处理

1) 脱脂　为防止制件锈蚀，其表面常涂有油脂保护层。在生产上处理大量制件时，常用三氯乙烯、四氯乙烯等有机溶剂进行蒸气脱脂；零星的少量制件，直接用煤油、汽油、丙酮等溶剂擦拭。溶剂清洗的不足之处是溶剂挥发后常残留微量油污于表面上。为了获得最佳的胶接条件，在溶剂脱脂后还可用碱性清洁液处理。由于铝是两性金属，在强碱性溶液中制件会遭到强烈浸蚀而生成铝酸盐，因此强碱性清洁液不宜采用。碱脱脂常在3%左右的稀苛性碱溶液或每升含Na_3PO_4、Na_2CO_3和Na_2SiO_3各50 g的水溶液中，在50～60℃浸蚀8～10 min。经脱脂漂洗后的制件可进行氧化处理。

2) 氧化液的配制　硫酸－重铬酸钠（或钾）氧化液配方（质量份）：

浓硫酸（相对密度1.84）	20～30
重铬酸钠（或钾）	2～7.5
蒸馏水	78～62.5

配制时应先将重铬酸钠（或钾）溶解于水中，然后在搅拌下缓慢沿玻棒将浓硫酸加入水中（注意不要使酸飞溅到衣服和皮肤上！切忌将水倒入硫酸中）。氧化液应在玻璃、陶瓷、聚乙烯、聚四氟乙烯等容器中配制和贮存。

根据作者所做的实验证明，重铬酸钠的浓度不低于1%时，氧化剂（$Na_2Cr_2O_7$）浓度对胶接强度没有明显的影响，通常以3%左右为宜。在硫酸浓度不低于10%的条件下，酸浓度对胶接强度亦无显著影响。因此，配制的氧化液浓度并不要求十分精确。

3) 氧化工艺条件　对上述氧化液的工艺条件试验证明，氧化液温度以60～65℃为宜，处理时间为20～30 min。为了使氧化液在处理过程中的浓度和温度保持均匀，应不断用玻棒或通入清洁的空气进行搅拌。就浓度变化对胶接性能的影响而言，氧化液可以重复使用；但是，使用次数过多会导致表面被污染，通常以2～3次为宜。当氧化液颜色变深或出现蓝绿色转变趋势时，应停止使用。

在氧化液处理各种铝合金时，由铝合金进入氧化液中的微量铜（甚至小到4.4×10^{-4} g/L）和其它杂质易沉积于表面造成污染。为此，可在上述氧化处理和漂洗后再放入3体积浓硝酸（相对密度1.41）和1体积氢氟酸（35%～40%）的混合液中浸蚀3 s或在每升含亚硫酸钠6 g的水溶液中浸蚀30 s。制件从处理液中移出后应立即进行漂洗和干燥。据文献报道，经这样处理后的铝合金，其胶接性能有显著改进。通常的铝合金板材表层包覆有一层纯铝，因此除加工的铝合金制件外，上述后处理一般不采用。

4) 漂洗　完成上述处理后的新生表面立即用自来水、软水、无离子水或蒸馏水漂洗，尽可能地完全除去残留于表面的氧化液，切忌不要使氧化液干后再漂洗。从表5.6-32可以看出，水温对表面胶接性能有明显影响，沸水漂洗会导致胶接强度严重下降。显然这是由于沸水引起表层氧化物微孔被封闭的必然结果。

漂洗用水的质量显然也会影响表面的胶接性能，用自来水冲洗后应用蒸馏水进行最后冲洗。配制处理液和进行漂洗的水应具有以下指标：

电阻	50 000 Ω/cm² (30℃)
总碱度	10×10^{-6}（按$CaCO_3$计算）
氯化物	小于15×10^{-6}
pH值	6.5～7.5

表5.6-32　漂洗水温对铝胶接强度的影响

浴温和浸洗时间				拉伸剪切强度①/MPa		
初期		后期				
温度/℃	时间/min	温度/℃	时间/min	高	低	平均
54③	10	100③	10	13.4	11.4	12.5
20～27③	只冲洗	100③	10	16.1	13.2	15.2
57～63②	10	100④	10	16.3	13.8	15.2
57～63②	只冲洗	100②	2	36.8	30.1	32.5
57～63②	只冲洗	未进行		36	34	34.2
57～63②	只冲洗	100③	只冲洗	35	—	35
20～27②	只冲洗	59～39②	只冲洗	36	33	34.3

注：试样为2024 T3铝合金

① 所有数据均为六次测定结果的平均值。

② 自来水浴或冲洗。

③ 蒸馏水浴或冲洗。

④ 用不同的蒸馏水浴。

用水冲洗时，水的流速也可能是一个影响因素，常推荐用喷淋冲洗。如无喷淋条件，也应尽可能使水的流速快一些。从表5.6-33中不难得出，最初宜用冷水漂洗，水温为25℃左右。最后如需热水漂洗，其温度也不宜超过50℃。漂洗结束时水的pH值应为中性（pH值为7左右）。

5) 干燥和存放　漂洗结束后制件应尽快干燥，通常在65～70℃的热空气或烘箱中进行。干燥后的表面应密闭保存，以免大气中的尘埃和其他污物污染。新制备的氧化表面可以存放6天，但最好是在4～6 h内胶接或涂底胶后保存。在操作过程中应戴手套，严禁手接触胶接表面。

(3) 阳极氧化处理

虽然阳极化表面的胶接性能不如硫酸－重铬酸盐法，但在航空工业中它已成为提高铝的表面硬度、防腐性和粘合作用的有效方法。

脱脂后的零件，在含Cr_2O_3 2%～5%的电解处理液中，于40℃阳极氧化处理40 min即可完成。电解处理液应防止外界杂质，特别是硫酸盐和氯化物的污染。将处理的零件放入电解液中作阳极，由直流电源所加的电压逐渐增大，每分钟的增量不得大于5 V，最初10 min内电压由0升高至40 V，维持20 min，然后在5 min内再升至50 V并保持5 min。在最高电压50 V时，阳极表面的电流密度应为6 mA/cm²。从电解液中取出试样后应立即用冷水冲洗，过高温度的热水冲洗易使表面微孔封闭，降低胶接性能。

硫酸也可作处理液的电解质，但制备的表面，其胶接性能不如铬酸电解质。阳极化处理制备的表面可密闭保存30天。

根据不同使用要求，铝及其合金的可供选择的主要表面处理方法列于表5.6-33中。



表 5.6-33 铝及其合金的表面制备

序号	制备方法	特点
1	用三氯乙烯、甲苯等脱脂，喷砂或 100 号砂布磨蚀，然后再用甲苯、丙酮等有机溶剂脱脂	具有中等到高的胶接强度。适用于不重要的用途。存放时间不得超过 72 h
2	用三氯乙烯、甲苯等脱脂后在以下溶液中，于 65 ~ 70℃浸蚀 10 min　质量份 重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O$）　1 硫酸（相对密度 1.84，96%）　10 蒸馏水　30 经自来水漂洗后用蒸馏水冲洗并在空气中于 50 ~ 60℃干燥	具有最佳的胶接强度，是铝及其合金的标准处理方法
3	用三氯乙烯、甲苯等脱脂，以适当磨料轻磨，用水漂洗，晾干。在室温下于以下溶液中浸蚀 20 min 质量份 重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O$）　2 硫酸（相对密度 1.84，96%）　7 以蒸馏水或无离子水漂洗，在 70℃以下干燥 30 min	适于室温浸蚀
4	以溶剂三氯乙烯、甲苯等脱脂，用硫酸－重铬酸钠溶液和细分散的硅石形成糊膏涂于表面，处理时糊不能变干。糊在室温下的浸蚀时间取决于表面的污染程度，通常应大于 10 min。用水彻底漂洗并晾干	待处理零件不能浸泡时，糊状酸蚀是很适用的
5	用溶剂脱脂后在下列溶液中于 65℃浸 5 min 质量份 硅酸钠　1.0 非离子洗涤剂　0.1 蒸馏水　40.0 用水冲洗后蒸馏水漂洗空气中干燥	适用于铝箔处理 水洗和干燥时温度不超过 65℃为宜
6	用溶剂脱脂后在下列溶液中 20℃腐蚀 3 s 质量份 硝酸（67%，相对密度 1.41）　3 氢氟酸（48%）　1 冷/热水冲洗后蒸馏水漂洗，空气中干燥	适用于铜含量高的铸铝合金 水洗和干燥时温度不超过 65℃为宜

4.1.2 钢铁及其合金

(1) 钢铁表面层结构和特性

钢铁及其合金是最常遇到的被粘材料，常在高温和其他恶劣条件下使用。胶接这类材料存在的问题是，金属表面极易氧化生锈、胶层易热解和表面吸潮导致界面黏合力下降等。它们的胶接制件一般都具有高的初始强度，但在环境湿气浸蚀下便迅速下降。因此，钢铁及其合金的表面制备比其它金属材料显得更为重要。由于制备的不同表面与胶黏剂体系的作用也不完全相同，针对不同的胶黏剂，选择合适的制备方法和涂刷底胶等，可使上述弱点得到改进。

钢铁制件表面沾污各种油脂几乎是不可避免的，因为加工过程的润滑油、贮存时的防锈油、人手接触的动物油脂等都会污染表面。油污层的下面通常是铁锈和氧化层。

经热处理和锻制的零件，其表面氧化膜由三层组成。膜的表层为三氧化二铁（Fe_2O_3），底层为含氧较少的氧化亚铁（FeO），中间层为两者的混杂层，即 Fe_3O_4（或 $Fe_2O_3\cdot FeO$）所构成。这些氧化物在水汽作用下都能生成氢氧化物。铁锈是无固定含水量的氧化铁的水合物，以 $x FeO\cdot y Fe_2O_3\cdot z H_2O$ 来表示。式中 x、y、z 为不固定的系数。由于氧化铁转化成氢氧化铁时会导致氧化膜体积增大而龟裂，其多孔性和吸水性还会促使氧化膜下的金属继续腐蚀，这些都是形成牢固胶粘接头的隐患，胶接前应从表面清除干净。

钢铁及其合金的表面经脱脂除锈后，为了得到最佳的接头性能，一般仍需通过化学方法改变表面的结构和性能。通常认为经各种方法制备的表面膜，可由磷酸盐、铬酸盐、氟化物、硝酸盐等的复杂混合物组成。膜的组成也许是影响胶接强度的重要因素，但有关这方面的研究报导很少。因此，合适的表面制备方法仍是模拟使用条件，通过对胶接件进行试验来选定。

(2) 除锈

钢铁制品的表面常有大量铁锈，为了防止铁锈及其吸附的杂质对新生表面和表面处理液的污染，事先应将表面铁锈清除干净。

1) 机械除锈　借助各种工具，如砂纸、电动砂轮、电动钢丝刷、喷砂机等清除表面铁锈，是生产中较常用的方法，其中喷砂除锈效果最好。

2) 化学除锈　化学除锈也是生产中较常采用的方法。对形状复杂的小件制品，不仅操作简便，而且除锈效果好。制品锈蚀表面的氧化层通常是由铁的氧化物及其水合物组成，在酸性水溶液中发生以下反应而被溶解。

$$Fe_2O_3 + 6H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O \qquad (5.6\text{-}1)$$

$$FeO + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2O \qquad (5.6\text{-}2)$$

当用硫酸除锈时，在铁锈表层生成的三价硫酸铁 [$Fe_2(SO_4)_3$]溶解度小，反应式（5.6-1）的速度较慢。但在这种情况下，硫酸却能经表面孔隙渗入内层与金属铁发生以下反应



$$Fe + 2H^{+} \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 \uparrow$$

由于生成的硫酸亚铁（$FeSO_4$）不存在溶解度小的问题，于是生成的氢不仅能使未溶解的 Fe_2O_3 还原成 FeO 而被硫酸溶解，而且还能从氧化膜的背面顶裂和剥落尚未溶解的氧化膜。因此，硫酸除锈兼有机械和化学除锈的双重效果，其主要缺点是基体损失大和表面易渗氢变脆。

表面仅有少量疏松铁锈时用盐酸除锈是合理的，因生成的二价和三价氯化铁都能快速溶解在溶液中。但如表面存在较厚的紧密氧化膜时，单用盐酸由于缺乏硫酸除锈的机械作用，不仅盐酸耗量大、成本高，而且效率低。采用两者的混合酸不只兼有它们各自的优点，还能改进分开使用的弱点，获得良好的除锈效果。

实验证明，硫酸浓度约 20%，盐酸 15% 左右，混酸各为 10% 左右，除锈效果较好。根据铁锈多少，酸的浓度还可降低。温度一般不超过 40℃。为了尽可能减缓对基体的浸蚀，常加入各种缓蚀剂，如甲醛等。清除铸件表面的铁锈常需添加少量氢氟酸，使表面夹杂的砂粒（SiO_2）转化成氟硅酸 H_2SiF_6 而被溶解。氢氟酸的加入量约为 2%。

(3) 钢铁及其合金的表面制备方法

对一般用途的胶接件，经机械除锈、溶剂清洗或采用化学除锈、漂洗与干燥后便可进行胶接。但为了获得更好的胶接性能，应通过实验，从表 5.6-34 选择合适的表面制备方法。

表 5.6-34 钢铁及其合金（包括不锈钢）表面制备方法

序号	制备方法	特点
1	经三氯乙烯、甲苯等有机溶剂脱脂，以 100 号金刚砂布或喷砂处理，然后再经溶剂脱脂。碳钢应尽快胶接，不锈钢存放可长一些	作一般用途。碳钢除锈后应用甲苯擦洗，因酮类所含水分足以引起生锈
2	于 20℃在以下溶液中浸蚀 5～10 min 质量份 盐酸（37%） 1 水（软水、蒸馏水） 1 以冷水漂洗后在蒸馏水中漂洗，于 95℃的热空气中干燥 10 min	处理完成后应立即进行胶接，因铁易生锈。对不能快速胶接的制件磨蚀更为适合
3	溶剂脱脂，砂纸轻磨，再经脱脂后，在以下溶液中，于 71～82℃浸蚀 10 min 质量份 硅酸钠（Na_2SiO_3） 3 焦磷酸四钠 1.5 氢氧化钠 1.5 Nacconol/NR[①] 0.5 蒸馏水 138.0 然后以水漂洗，在空气中于 93℃干燥后在以下溶液中，于 85～91℃浸蚀 10 min 质量份 草酸 1 硫酸（相对密度 1.84） 1 蒸馏水 8 在水中漂洗，在 93℃干燥 10～15 min	适用于在热环境下工作的不锈钢胶接，对一般用途可免去硫酸－草酸溶液处理
4	在 63℃于以下溶液中浸蚀 15 min 质量份 重铬酸钠饱和溶液： 0.30 硫酸（相对密度 1.84） 10.0 漂洗时用尼龙刷除去碳残留物，再在蒸馏水中漂洗，在空气中于 93℃以下干燥	用于不锈钢
5	在下述溶液中于 93℃浸蚀 2 min 质量份 盐酸（37%） 20 正磷酸（85%） 3 氢氟酸（35%） 1 先以温水后用蒸馏水漂洗，在 93℃以下晾干	用于耐热、耐环境的不锈钢件的胶接
6	溶剂蒸气脱脂 10 min，于 20℃下在以下溶液中浸蚀 10 min 质量份 硝酸（相对密度 1.41，69%） 10 氢氟酸（48%） 2 在 70℃下晾干 88	适于室温下浸蚀制备表面



续表 5.6-34

序号	制备方法	特点
7	在以下溶液中，于60℃浸蚀10 min 质量份 正磷酸（85%） 1 乙醇（含甲醇） 2 先以冷流水冲洗并以尼龙刷除去碳的残留物，最后以蒸馏水漂洗并在120℃加热干燥1 h	适用于低碳钢及黑色金属（不包括不锈钢）具有高强度和耐热性
8	脱脂后，在60~71℃于以下溶液中浸蚀5~10 min 质量份 六次甲基四胺 25 水 100 浓盐酸 10 双氧水（30%） 5 经漂洗后在93℃干燥	适用于不锈钢
9	脱脂后，于65℃在以下溶液中浸蚀10 min 质量份 浓盐酸（36%） 100 双氧水（30%） 4 甲醛水溶液（37%） 20 水 90 漂洗后在室温下晾干	适于不锈钢，减缓对胶粘剂的热降解是有效的

① 促进对表面的润湿作用，为一种烷芳基磺酸钠

钢材表面经喷砂处理，特别是蒸气喷砂处理能获得较好的初始强度；但试验证明，在恶劣条件下长期使用后，胶接面的腐蚀或氧化物要比化学处理的表面多得多。因此，一些研究者认为，由喷砂或其他方法粗糙表面以增大表面积是强调过分了。太粗糙的表面对于满意的胶接不一定是必须的，因产生的深缝隙不易被胶粘剂充满，从而产生不完全的润湿和包裹空气，而且这也是产生锈蚀的天然位置。涂刷低固含量的底胶对这个问题的解决是有利的。这种底胶具有比大多数的胶黏剂更好的润湿作用和毛细管作用，所以能更好地充满表面的微小缝隙。几种表面制备方法对不同钢材粘接接头强度的影响见表 5.6-35。

表 5.6-35 不同表面制备方法对不同钢材粘接接头强度的影响

表面制备方法	马氏体钢		奥氏体钢		低碳钢	
	平均破坏负荷/MPa	数据波动系数/%	平均破坏负荷/MPa	数据波动系数/%	平均破坏负荷/MPa	数据波动系数/%
喷丸（40# 冷铁散粒，2.8 MPa）+蒸汽脱脂	35.40	13.1	28.40	4.7	30.20	7.8
蒸汽喷砂+蒸汽脱脂	42.60	5.6	34.20	7.1	33.20	5.9
蒸汽脱脂后按下列方法之一处理:						
在偏硅酸溶液中净化	30.20	5.7	24.60	7.8	31.40	6.1
在复合碱液中净化	35.60	8.3	22.20	11.6	25.90	3.3
酸性重铬酸盐腐蚀	40.00	5.8	14.88	22.5	28.20	4.0
蒸汽喷砂+酸性重铬酸盐腐蚀	42.30	4.1	—	—	—	—
酸/甲醛/过氧化氢腐蚀+酸性重铬酸盐腐蚀	50.50	9.5	25.60	28.6	15.93	18.3
盐酸腐蚀+磷酸腐蚀	25.60	17.9	6.60	20.2	21.40	20.7
硝酸/氢氟酸腐蚀	45.50	7.5	22.20	15.2	28.00	8.4

对于要求较高的关键性胶接件，应从上述处理方法中选择几种进行试验，根据试验结果，选择能满足使用要求的方法。为了节省实验费用，确定方案之前，全面调研有关文献资料是重要的。

4.1.3 铜及其合金

对剪切强度和剥离强度要求高的胶粘接头，铜及其合金的胶接难于获得满意的结果。其主要原因是附着在铜表面的氧化膜与基体金属的结合力较弱和新生表面的迅速氧化难于完全避免。因此，新制备的铜表面应尽可能快地胶接或涂以底胶，以减少表面的氧化和污染。铜及其合金表面的制备方法见表 5.6-36。

4.1.4 其他金属

与铝、钢、铜一样，其他金属表面经脱脂和磨蚀处理也能获得较高的粘接强度；经化学处理制备的合适表面，同样也能得到更好的结果。应该指出，一种化学处理方法对不同类型的胶黏剂，甚至同一类型的不同胶黏剂，都可能产生不同的效果。此外，化学处理对胶接完成后立即测定的室温剪切强度也不一定有明显提高，但在抗剥离强度，耐高温和耐腐蚀环境性能方面则可能有不同程度的提高。因此，合适的表面制备方法也只能模拟胶接件的使用条件，对选用的胶黏剂进行试验来确定。其他金属的表面制备方法见表5.6-37。



表 5.6-36 铜及其合金的表面制备

序号	制备方法	特点
1	喷砂、钢丝刷或100号金刚砂布磨蚀后，用蒸汽或溶剂脱脂	适于一般用途。对铜箔宜用320号金刚砂布打磨
2	在下述溶液中，于66℃浸蚀10 min 质量份 硫酸铁[$Fe_2(SO_4)_3$] 1.0 浓硫酸（96%） 0.75 水 8.0 以20℃水漂洗并在以下冷溶液中浸蚀 质量份 重铬酸钠 5.0 硫酸（96%） 10 水 85 浸蚀至获得光亮的表面，取出立即用冷水冲洗，放入浓氨水中浸蚀，接着用自来水冲洗，蒸馏水冲洗并在热空气下晾干	胶接强度高，适用于黄铜或青铜的胶接表面处理
3	在20℃于以下溶液中浸蚀1~2 min 质量份 三氯化铁（42%溶液） 0.75 硝酸（相对密度1.41） 1.5 水 10 冷水洗后用蒸馏水冲洗并在空气流中于20℃晾干	用于室温浸蚀制备表面
4	在以下溶液中，于20℃浸蚀30 s 质量份 过硫酸铵 1 水 4 冷水漂洗后用蒸馏水冲洗，在20℃晾干	用于室温快速处理
5	脱脂后于20℃在以下溶液中浸蚀5 min 质量份 氧化锌 20 浓硫酸（96%，相对密度1.84） 460 漂洗和干燥时温度不得超过65℃	适用于黄铜及青铜

表 5.6-37 镁、钛、镍、铬、铅、锌、金、银等表面制备方法

被胶接金属	序号	制备方法	说明
镁及其合金	1	以100号金刚砂布磨蚀后用溶剂三氯乙烯脱脂	磨蚀、脱脂后应立即涂胶
	2	三氯乙烯蒸气脱脂后，于71~88℃在以下溶液中浸蚀10 min 质量份 CrO_3 1 水 4 用水漂洗并在60℃下干燥	具有高的粘接强度
	3	三氯乙烯蒸气脱脂，于63~80℃在以下溶液中浸蚀5~10 min 质量份 水 12 氢氧化钠 1 经水漂洗后于室温下在下述溶液中浸蚀5~10 min 质量份 水 123 CrO_3 24 硝酸钙 1.8 在水中漂洗并在60℃以下干燥	
钛及其合金	1	喷砂或100号金刚砂布处理后以三氯乙烯蒸气脱脂	用于一般用途的胶接
	2	三氯乙烯蒸气脱脂后，于28℃在以下溶液中浸蚀2 min 质量份 氢氟酸（60%） 63 盐酸（37%） 841 正磷酸（85%） 89 水漂洗后用蒸馏水冲洗，在93℃干燥	适用于以聚苯并咪唑胶黏剂胶接的钛合金。处理后10 min内胶接



被胶接金属	序号	制备方法	说明
钛及其合金	3	三氯乙烯脱脂后，于 38～52℃在以下溶液中浸蚀 10～15 min 质量份 硝酸（69%） 6 氢氟酸（60%） 1 水 20 用水漂洗后，再用蒸馏水冲洗，在烘箱中于 71～82℃干燥 15 min	以聚酰亚胺胶粘剂胶接钛合金时，硝酸:氢氟酸:水 = 5:1:27，于 20℃浸蚀 30 s
镍	1	以 100 号金刚砂布磨蚀后用三氯乙烯溶剂脱脂	用于一般要求的胶接
	2	在 69%的硝酸中，于 20℃浸蚀 5 s。先以冷水洗，后以热水洗，再以蒸馏水冲洗并在 40℃晾干	用于一般要求的胶接
铬	1	以 100 号金刚沙布磨蚀或喷砂，以溶剂脱脂	适于一般胶接
	2	在 90～95℃于下述溶液中浸蚀 1～5 min 质量份 盐酸（37%） 17 水 20 以冷水或热水洗后用蒸馏水冲洗，在热空气中干燥	具有最大胶接强度
铅		喷砂或 100 号金刚砂布磨蚀，然后用溶剂脱脂	
锌及其合金	1	喷砂或以 100 号金刚砂布磨蚀，用溶剂脱脂	用于一般用途的胶接
	2	在 20℃于下述溶液中浸蚀 2～4 min 质量份 盐酸（37%） 10～20 水 90～80 温水漂洗，蒸馏水冲洗，在 66℃～71℃在空气中干燥 30 min	可以用冰醋酸代替盐酸
	3	于 38℃在以下溶液中浸蚀 3～6 min 质量份 硫酸（96%） 2 重铬酸钠（晶体） 1 水 8 漂洗，干燥同上	
金		用细的金刚砂布轻磨后以溶剂脱脂	
银		以 320 号金刚砂布磨蚀后以溶剂脱脂	
镉	1	喷砂或蒸汽喷砂或 100 号金刚砂布打磨，然后溶剂脱脂	适用于一般目的的粘接
	2	电镀镍或银	可得到最大粘接强度
铂锡		用 320 号金刚砂布轻打磨然后溶剂脱脂或蒸汽脱脂	
铀		在液体胶黏剂容器中进行打磨	防止金属氧化，常用环氧树脂胶黏剂粘接
钨及其合金		脱脂后在下列溶液中于 20℃腐蚀 1～5 min 质量份 硝酸（69%，相对密度 1.42） 6 氢氟酸（60%） 1 硫酸 10 水 3 几滴过氧化氢（20%） 自来水和蒸馏水漂洗，于 71～82℃空气中干燥 15 min	

4.2 高分子材料的表面处理

同金属表面处理一样，对高分子材料（塑料、橡胶、纤维等）表面处理的主要目的是使表面变成具有被胶黏剂良好润湿的表面。各类胶黏剂对各种聚合物具有不同的润湿和亲和力。因此，粘接聚合物时可以有两种办法进行选择：一是选择一种对聚合物具有良好润湿及粘接力的胶黏剂，而无需对聚合物表面进行处理；二是对聚合物表面进行处理，以扩大胶黏剂选择范围，提高胶接强度。现在使用的多数处理方法都是使聚合物表面变成对结构胶黏剂，特别是以环氧或酚醛为基料的胶黏剂具有可粘性表面。

4.2.1 塑料

有些塑料和它们的复合物，在胶接前只需进行简单的机械磨蚀或碱清洁液或脱脂处理，除去表面的污物，便能获得较好的粘接效果。例如，具有极性表面的聚酯或纤维素衍生物，只要对表面予以清洁和打磨（最好以细砂喷砂处理），就能得到好的粘接强度；聚对苯二甲酸乙二醇酯经磨蚀和脱脂，能得到中等粘接强度，在温热氢氧化钠或碱清洁液中浸



泡2~10 min。由于酯的水解，使表面易被润湿，可得到强的粘接强度。但在另一些情况下，为了达到需要的粘接性能，必须对聚合物表面进行物理或化学处理。例如，聚烯烃、含氟聚烯烃、聚甲醛和聚醚类这类材料，只有通过硫酸-重铬酸盐溶液处理、热和火焰处理、等离子体及电晕放电处理后才能进行有效的粘接。对于泡沫塑料因是多孔材料易吸收胶黏剂，很少需要特殊表面处理，但要使用黏度较大的胶黏剂。而对海绵状塑料则要用底涂胶黏剂，然后部分固化，使之形成硬胶底衬的方法处理，防止因胶黏剂被吸收而产生缺胶的危险。常用塑料表面处理方法见表5.6-38所示。

表5.6-38 常用塑料的表面处理方法

被粘物	脱脂溶剂	处理方法	备注
热塑性塑料 聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯	三氯乙烯、甲乙酮	1）磨蚀法：100号金刚砂布打磨或喷砂，后用溶剂脱脂	适用于硬塑料，用丁腈-酚醛胶涂底具有最大强度
		2）以溶剂丙酮擦拭	适用于增塑的软塑料
聚乙烯、氯化聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛、聚对苯二甲酸乙二醇酯	丙酮、甲乙酮	1）溶剂脱脂	用于低胶接强度
		2）将表面暴露于炉气火焰或氧炔氧化焰中，直至基材光亮	
		3）在以下溶液中浸蚀： 质量份 重铬酸钠 5 水 8 硫酸（相对密度1.84，96%） 100 聚丙烯、聚乙烯在室温浸60 min或在71℃，浸1 min；聚甲醛在室温10 s	具有最大胶接强度
		4）在下列气氛之一中电晕放电活化处理 干空气 15 min 湿空气 5 min 氮气 15 min	处理后15 min内粘接
聚苯乙烯	甲醇、异丙醇	用100号金刚砂布打磨或喷砂然后溶剂脱脂	适用于硬塑料
聚酰胺（尼龙）	丙酮、甲乙酮	1）用100号金刚砂布打磨或喷砂、后用溶剂脱脂	
		2）以一种与之粘接的橡胶为基料，掺合异氰酸酯的混合生胶料作底胶	适用于聚酰胺织物与天然橡胶及合成橡胶的粘合
		3）用间苯二酚-甲醛胶作底胶	底胶涂层对金属-塑料接头采用环氧胶具有好的胶接强度
聚四氟乙烯、聚氟乙烯、聚三氟氯乙烯	三氯乙烯	以溶剂擦拭后 1）用以下溶液在室温下处理15 min 溶解萘128 g于加有23 g金属钠的一升四氢呋喃（搅拌2 h）中 以蒸馏水漂洗并在温热空气中干燥	经金属钠处理的表面不得进行打磨 危险的腐蚀液要仔细操作并应密闭贮存
		2）在1%的金属钠的液氨溶液中（相对密度0.88），腐蚀10~30 s，直到表面轻微发暗。用自水和蒸馏水漂洗。热空气中干燥	
		3）在下列气氛之一中电晕放电处理 干空气中 5 min 湿空气中 5 min 氮气中 5 min	处理后15 min内粘接
聚碳酸酯	甲醇、异丙醇	以100号金刚砂布打磨或喷砂，后以溶剂脱脂	
聚砜	甲醇	溶剂擦拭或蒸气脱脂	
聚甲基丙烯酸甲酯（即有机玻璃）	丙酮、甲乙酮、甲醇、三氯乙烯、异丙醇	以100号金刚砂布打磨或喷砂，然后以溶剂脱脂	为获得最大强度，100℃加热5 h，以消除应力
ABS（丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的共聚物）	丙醇	1）用220号金刚砂布打磨或喷砂，然后用溶剂脱脂	
		2）于60℃在以下溶液中浸蚀20 min 质量份 硫酸（相对密度1.84，96%） 26 铬酸钾 3 水 11 以自来水和蒸馏水漂洗，在温热空气中干燥	



续表 5.6-38

被粘物	脱脂溶剂	处理方法	备注
纤维素塑料： 纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸纤维素、硝酸纤维素、乙基纤维素、丙酸纤维素	丙醇、异丙醇	1）用 220 号金刚砂布打磨或喷砂，后用溶剂脱脂	用于一般用途
		2）按上述 1 处理后，将塑料在 100℃干燥 1 h，并在塑料冷至室温前涂以黏黏剂	
聚酯类： 聚对苯二甲酸乙二醇酯	丙酮、甲乙酮	1）以 100 号金刚砂布打磨或喷砂，后用溶剂脱脂	
		2）在以下溶液中于 70～95℃浸蚀 10 min： 质量份 NaOH 2 水 8 在热水中漂洗并在热空气中干燥	
聚苯醚	甲醇	溶剂脱脂	胶溶于甲苯，可作底胶
氯化聚醚	丙酮、甲乙酮	在 60℃～71℃的以下溶液中浸蚀 5～10 min： 质量份 重铬酸钠 5 水 8 硫酸（相对密度 1.84，96%） 100 在自来水和蒸馏水中漂洗，在空气中凉干	适用于薄膜材料
热固性塑料 酚醛塑料	丙酮、甲乙酮	用 100 号金刚砂布打磨或喷砂，后用溶剂脱脂	
脲醛塑料	丙酮、甲乙酮	同酚醛塑料	
环氧树脂塑料	甲乙酮、丙酮	同酚醛塑料	
呋喃树脂塑料	丙酮、甲乙酮	同酚醛塑料	
聚酰亚胺	丙酮	在 5%的氢氧化钠水溶液中于 60～90℃腐蚀 1 min。然后冷水中漂洗、热空气干燥	

4.2.2 橡胶

各种硫化橡胶的表面常被脱模剂、软化剂等所污染。通过溶剂清洗和打磨处理后都能满足一般粘接强度要求。但为了得到最大粘接强度，某些橡胶采用表面化学处理也是必要的。天然橡胶和不少合成橡胶，表面经硫酸处理后，能产生有利于粘接和润湿的“环化”作用，直至表面最后出现毛发式微细裂纹为宜。但是这种酸蚀法不适用于丁基橡胶、聚硫橡胶、硅橡胶、氯磺化聚乙烯和聚氨酯橡胶。氟硅橡胶和硅橡胶在胶接前必须涂以底胶才能使胶黏剂对表面具有可润湿性并产生良好的粘接作用。表 5.6-39 为常用橡胶弹性体的表面处理方法。

4.2.3 纤维、皮革、纸和木材

纤维及其织物包括有机和无机两种。对于粘接来说主要用于织物制造、纤维－塑料层压、纤维－树脂复合等方面。经化学和物理方法处理后的纤维可以增强纤维与树脂在界面的粘接性能。天然纤维（如棉、麻、丝、毛等）。因含有足够的极性点、对粘接有利。但合成纤维（聚丙烯腈、聚酰胺、聚酯、聚烯烃）因其有低表面能，不利于粘接，有时需要处理。无机纤维作为复合材料的主要成分是非常有用的，用氯硅烷偶联剂底涂处理法可以用以提高石棉、石英和玻璃纤维的粘接性能。碳纤维是由高模量石墨结晶构成，要用浓硝酸（60%～70%）进行处理，然后立即与胶黏剂粘接。

纸及制品是由无序排列的短纤维构成。由于它具有极性及多孔性，所以无需处理而适合很多胶黏剂粘接。但对于用石蜡和硅树脂进行过防水处理的，则要进行处理除防水层。

木材及相关材料经常被灰尘、污物及渗出的油和树脂而影响胶粘剂润湿。通常用砂纸打磨、刨削对改进粘接是有效的。用喷砂处理增加了表面粗糙面积而提高表面的粘接面积，有利粘接。刨光表面立即用薄胶打底，则可产生具有最高粘接强度的接头。

皮革及相关材料，通常只要进行打磨和脱脂处理就能达到粘接要求。但对于人造革则可根据其聚合物的类型来选择表面处理方法。纤维、皮革、纸和木材的表面处理方法见表 5.6-40。

4.3 无机材料的表面处理

无机材料的表面处理是指对水泥、花岗石、陶瓷、玻璃的表面处理，其中无机纤维已在 4.2 节中已作过介绍。对于这些材料的处理原则主要是制备清洁、干燥、新鲜活性表面。例如用磨蚀、酸蚀和脱脂处理。对于光学和电子组件用的玻璃，则需要特殊处理方法。例如用硅偶联剂底涂或通过无电（化学）或真空沉积技术进行薄膜金属涂，都可提高玻璃的粘接性。对含硅矿物质（云母），石英、宝石都可用处理玻璃的方法进行处理。表 5.6-41 为无机材料的表面处理方法。



表 5.6-39 常用橡胶弹性体的表面处理方法

被粘物	脱脂溶剂	表面处理的方法	备注
天然橡胶	甲醇、异丙醇	1）用刷子清洁后用280号金刚砂布打磨或喷砂，然后用溶剂擦拭	
		2）用硫酸（相对密度1.84）在室温下处理2~10 min 用冷水和热水彻底漂洗。残留酸可在热水漂洗后浸入10%的氢氧化铵溶液中中和。用蒸馏水漂洗后干燥	合适的处理是使表面弯曲时出现很细的裂纹
		3）用硫酸和硫酸钡制成的糊膏处理2~10 min。糊膏用不锈钢刮刀涂布，以后同2)	合适的处理是使表面弯曲时出现很细的裂纹
		4）在以下溶液中室温下处理2~10 min 质量份 次氯酸钠 6 盐酸（37%） 1 水 200 以冷水漂洗后干燥	合适的处理是使表面弯曲时出现很细的裂纹
丁苯橡胶	甲苯	1）磨蚀处理同上述天然橡胶处理方法1	过量甲苯引起溶胀，干燥20 min后，将恢复原尺寸
		2）以丁苯胶溶在脂肪族溶剂中作底胶	
		3）按天然橡胶处理方法2，在室温下处理1~5 min	
丁腈橡胶	甲醇	1）磨蚀处理同天然橡胶处理方法	
		2）按天然橡胶处理方法2，在室温下处理10~45 s	
丁基橡胶	甲苯	1）溶剂擦拭	用于一般胶接
		2）以丁基胶溶在脂肪族溶剂中作底胶	具最大胶接强度
氯丁橡胶	甲苯、甲醇、异丙醇	1）用刷子清洁后，以100号金刚砂布打磨或喷砂，然后以溶剂擦拭	以280号金刚砂布磨蚀后用丙酮擦拭，黏合作用有改善
		2）按天然橡胶处理方法2，在室温下处理5~30 min	
聚氨酯	甲醇	1）用刷子清洁后用280号金刚砂布打磨或喷砂，然后用溶剂擦拭	
		2）掺氯硅烷在胶黏剂－弹性体体系中，通常1%的质量已足够	添加氯硅烷在胶黏剂中可不用底胶，并可改善对玻璃、金属的黏合作用。硅烷偶联剂也可单独用作表面底胶
氟硅橡胶	甲醇	未硫化氟硅橡胶粘接金属时，将氟硅底涂剂涂于金属上进行粘接（如A4040）	A4040 DOW Cornign公司出售
乙－丙橡胶，氯磺化聚乙烯橡胶、聚丙烯酸橡胶	甲醇、丙酮、甲乙酮	喷砂或蒸汽喷砂或280号金刚砂布打磨、刷去磨屑、溶剂擦拭	适用于一般性目的粘接
硅橡胶	丙酮、甲醇	在硅橡胶表面涂OP的二甲苯溶液，晾干或100℃干燥3 min	

表 5.6-40 纤维、皮革、纸和木材的表面处理方法

被粘物	脱脂溶剂	表面处理的方法	备注
棉、毛、丝织品，毛毡	丙酮、甲醇	浸含少量橡胶（天然的或合成的）的异氰酸酯底涂剂，再与同种橡胶粘接	使织物对橡胶粘接得到最大的粘接强度 异氰酸底涂剂通常适于橡胶基胶黏剂
合成纤维织物：聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈		将织物浸适当的底涂剂稀溶液，如Chemlok 607	
无机纤维：石棉、玻璃纤维	三氯乙烯	粘接前用KH550作底涂。必要时在底涂前250℃热处理10~30 min	

续表 5.6-40

被粘物	脱脂溶剂	表面处理的方法	备注
碳纤维	三氯乙烯	用硝酸（67%，相对密度 1.41）处理 30 min，干燥并立刻粘接	
皮革	丙酮	1）砂纸打磨，尔后溶剂脱脂	适于一般性目的的粘接
		2）刷毛机打磨：从中心向外单方向打毛皮革，再旋转向相反方向打磨另一半	此工序在制鞋业中常采用，可得到最大强度
纸、卡片纸板	甲醇	通常不必处理。因为这些纤维素制品材料是有足够的极性和疏松多孔，为任何胶黏剂都提供了良好粘接的可能性。某些纸品是用胶黏剂处理过，或涂过抗湿底涂剂（如硅烷），要用溶剂处理（如甲苯），特别是在要粘接的区域	
木材、层压板		以不同的金刚砂纸将木材打磨或刨削平整处理，打磨应沿着木纹方向进行	

表 5.6-41　无机材料表面处理方法

被粘物	脱脂溶剂	表面处理方法	备注
玻璃和石英	丙酮、去污剂	1）以水和金刚砂的浆料磨蚀，用溶剂脱脂并在 100℃干燥 30 min，在玻璃冷至室温前涂上胶黏剂	用于一般用途，干燥可改善胶接强度
		2）在以下溶液中于 20℃浸蚀 10~15 min 质量份 重铬酸钠　7 水　7 硫酸（相对密度 1.84 96%）　400 先用自来水，后用蒸馏水漂洗，然后彻底干燥	
陶瓷和瓷器	丙酮	1）用碳化硅和水的浆料磨蚀，用溶剂脱脂	适用于无釉陶瓷，如氧化铝，氧化硅
		2）用溶剂脱脂或在含去污剂的热水溶液中清洁，然后漂洗并干燥	用于上釉陶瓷如瓷器
		3）在以下溶液中于室温下浸 15 min 质量份 重铬酸钠　7 水　7 硫酸（相对密度 1.84 96%）　400	具有最高粘接强度
碳、石墨	丙酮	以 220 号金刚砂布磨蚀，清除尘埃后用溶剂脱脂	
混凝土、花岗石、石头	去污剂	1）用钢丝刷清洁，去污剂脱脂，干燥前用热水漂洗	
		2）以 15%盐酸浸蚀，直至起泡为止，用水洗涤表面至石芯试纸显中性，后用 1%氨水漂洗，胶接前彻底干燥	可用 10%的碳酸氢钠代替氨水中和酸

编写：朱如瑾（四川大学）

第7章 粘 接 工 艺

1 粘接方法

1.1 湿粘接

湿粘接是指胶黏剂具有较好流动性的粘接方法。一般只需在一个被粘物表面涂胶，另一被粘面直接和涂胶面贴合粘接即可。对于粘接质地紧实而无孔的被粘物可用不加溶剂的胶黏剂。一面有孔材质的被粘物，可用能湿润表面的任何一种胶黏剂。湿粘接使用溶剂型胶黏剂涂胶后，要晾置至胶层半干，再黏合施压，此时胶层已达黏度，溶剂大部分挥发，可以减少粘接时间，黏好不易移位，黏合效果好。晾置时间按厂商规定和当时环境温度与湿度来定。也可用两面涂胶方式，但需适当延长晾置时间，有可能比单面涂胶的粘接强度高一些。

1.2 固化粘接

有一大类胶黏剂需固化后，才具有永久性的粘接强度。液体固化型胶黏剂，在使用前加入固化剂混合均匀后，即可应用。但必须在适用期内用完。室温固化的时间较长，常需数小时甚至一天，所以粘接件应加以支撑或夹持定位。热固性胶固化快，有时只需几分钟，但也有固化数小时的，适于较耐热的被粘物。金属的热固性胶层在受热时，可能会发生氧化而生成弱边界层，降低粘接强度，最好是在氮气保护下热固化。有的单组分胶，内含潜性催化剂，使用时省去配胶工序，比较方便，但储存期比双组分胶要短一些。某些固化胶，为调节稠度，便于涂胶，加有溶剂，涂胶后应晾置令溶剂挥发，以免在胶层中混入气泡，降低粘接强度。胶膜分纯胶膜和加有布基增强的胶布两类，溶剂在成膜过程中挥发掉。使用这种胶膜粘接时，无溶剂蒸发和厚度控制的问题，胶膜可剪裁成所需的任意形状，铺在粘接表面上，装配、定位、夹持、加压、固化即成。除催化固化和热固化外，近年来也发展了电子束和紫外光快速固化。

1.3 压敏粘接

压敏粘接是用压敏胶粘接的一种方法。干燥后，能长期保持粘性。将涂有压敏胶的一面，和另一表面压合即成。两面都涂有压敏胶的，称接触黏合。压敏胶背粘纸（防粘纸），用于防止压敏胶在使用前被玷污。压敏粘接快速方便，但粘接强度不高。

1.4 活化粘接

用于涂胶前需活化的胶黏剂对无孔材料的粘接，不适用有孔被粘物。活化有两种方法。一种是溶剂活化：干的胶黏剂膜，需在粘前用快干溶剂使之润湿。此法对已完全干燥的胶膜很方便。但这只限于热塑性和橡胶基胶膜。另一种是热活化方法：适于黏合耐热的被粘物。部件被涂好胶黏剂并干燥之后，将待粘的装配件定位，立即加热加压，待胶层充分熔融，然后自然冷却，就形成粘好的接头。一定要有足够时间，使胶层熔融才能粘得好。被粘物若为绝热体，传热慢，也可以先涂胶、热活化之后，再装配加压。

1.5 组合粘接

根据不同材料与胶黏剂性能而采用上述几种粘接方法组合应用。通过对不同被粘物分别涂不同的胶黏剂，然后装备固化。例如尼龙和钢材粘接时，尼龙可用间苯二酚－甲醛胶液涂成底膜，钢材表面则涂环氧树脂胶黏剂，然后将两者贴合装配固化。还有被粘物表面预涂胶黏剂干燥后，和另一涂胶而未干的被粘物表面粘接，以及一些直接涂胶不易粘接的被粘物，可先涂一层底胶，然后再涂胶黏剂进行粘接的方法。

1.6 粘接失误

因粘接失误而不能得到合格的粘接接头，必须了解失误的原因，加以防范。以下原因可能导致粘接失误：

1）缺胶——被粘表面涂的胶量不足；

2）干接头——胶黏剂过干或已固化，无流动性；

3）湿接头——溶剂在胶层内未充分排除，或胶层未充分固化；

4）接头错位——装配时工件未定位好，或固化时装配件发生了位移；

5）表面处理不当——表面润湿性不良，有弱边界层未去除干净，表面有污染和胶黏剂接触不良；

6）粘接过程不完全——加热、加压或固化时间不足，未充分固化，粘接不牢；

7）胶黏剂破坏——韧性塑料被粘物中的增塑剂发生迁移，渗入胶膜内，致使强度下降；

8）产生空穴——裂缝、空气或溶剂挥发不完全或其他缺陷混入胶层，致使粘接强度下降；

9）胶层不均匀——粘接过程控制不当，胶层厚度不均匀或不平坦，未达较高强度。

出现粘接失误或粘接不正常的情况，首先应仔细观察分析，找出失误原因，考虑弥补或纠正的方案，重新粘接。

2 胶黏剂配制

有些胶黏剂用的基体树脂，为了保存其活性尚储存于低温下。因此这类胶黏剂配制前应将基体树脂置于室温下达到室温平衡。

若选用的是单组分溶液型胶黏剂，一般无需配制，可以直接使用。但在使用前必须搅拌混合均匀。当溶剂挥发、黏度变大时，要用溶剂稀释至规定浓度。固体形式（如棒状、粉末、薄膜和微胶囊）胶黏剂，已经含有所需各种组分，也无需进行混合配制工作。而液体多组分胶黏剂则需要按胶黏剂配方比例和按加入各组分的顺序进行配制。配制时各组分加入的一般顺序为胶黏剂基料（树脂）→增塑剂→稀释剂→偶联剂→填料→固化剂→固化促进剂。上述顺序有时根据胶黏剂品种和使用条件进行取舍或调整。例如，在配制前可先用偶联剂将填料处理好，将配制好的胶黏剂最后根据需要，用稀释剂调整黏度。配胶时保证按配方比例称重，应尽可能在短时间内使各组分混合均匀，以便能得到性能较好、适用期（即胶黏剂配成后至黏度增大到不能使用之间的时间）较长的胶黏剂。

根据被粘物粘接面积大小和用胶量多少和胶黏剂适用期来决定配胶量。通常配制方法如下。

（1）小量（少于 500 g）配制

计量和混合的方法与胶黏剂的种类有关。有的要求配比精确，有的允许有较大的偏差。例如，多数的环氧胶黏剂，其固化剂用量的偏差为 ±5%。固化剂量不足，不能使聚合物充分交联固化，胶接强度较低；固化剂太多会产生脆性接

头，而未反应的胺或酐类固化剂可能腐蚀胶接件或者在界面渗出降低胶接强度。糊状胶黏剂通常以质量比来配制，液体胶黏剂以体积比配制更为方便。也可根据量体积和称重的设备条件，通过相对密度换算而选择一种配制方式。

配胶中，可用干净的玻璃棒、塑料棒和小木（竹）棒等工具进行人工搅拌混合，搅拌时要注意空气的掺入问题。通常搅拌方向应从中间向周边旋转。如果配制后另有大量气泡可将胶黏剂放在真空设备中排除气泡。若需要添加金属、玻璃、石墨之类的填料时，这些填料应充分干燥，不沾有油、蜡等污染物，颗粒大小应一致。最好先将树脂与填料混合均匀，使用前再加入固化剂进行混合。在冬季或树脂本身黏度较大时，可适当加热，以利于与填料、固化剂尽快地均匀混合。

配制胶黏剂一般在临用前进行。对室温固化胶尤其要注意适用期。对一些单组分胶黏剂，在使用前也需要搅拌混合一下。

（2）中等量以上的配制

混合含有溶剂的胶黏剂与固化剂时，配制量可以多一些，储存时间（或适用期）也稍有延长。但混合不含溶剂的糊状胶黏剂时，要特别小心。当一次混胶 200 g 以上，并且需要较长时间（如超过 15 min）才能混合均匀时，由于固化反应放热而使黏度明显增大，造成胶黏剂的适用期明显缩短。据试验得知，配制脲醛胶时的温度每升高 5.5℃，适用期缩短三分之一（见表 5.7-1）。为此，可采取适当措施获得合理的适用期。

1）将混合好的胶液（或糊）迅速倒入浅盘内或采用适当的冷却方法散热。

2）有些胶黏剂可添加缓冲剂延长适用期，例如在脲醛胶黏剂配方中添加尿素或六次甲基四胺。

表 5.7-1　胶黏剂适用期（脲醛胶）①

混合温度/℃	21.1	26.7	32.2
适用期/h	4	2	1

① 表中所列数据对不同的胶黏剂可能不同，但能说明适用期随温度变化的趋势。

3）在夏秋季节室温较高时，适当降低固化剂量（取其用量的低限），而冬春季节则可适当增加固化剂用量（取其高限）来调节适用期。

对于中等量胶黏剂的混合，手电钻是比较适用的工具。只需要将适当大小和形状的搅拌器插入手电钻的夹头内，它的旋转速度一般是适于配胶用的。

在生产中，配胶可采用连续和自动计量及混合装置。但是要注意在容器和搅拌器上涂覆不易黏附胶黏剂的物质（如硅树脂漆、聚乙烯等），或者镀铬，并且在混合完成后立即用溶剂清洗，以便容器可重复使用。还要考虑混合装置的效率和混合中放出热量的平衡，根据情况采取相应的措施。由于胶黏剂多数组分有一个最小和最大用量范围，当这些组分的价格相差较大而用量又多时，如何才是最佳的混合（性能和成本的综合平衡）是值得注意的问题。此外，在大量配制胶黏剂时，特别要注意安全防护。

3　涂胶与晾置

3.1　涂胶

涂胶是指采用适当的方法和工具将胶黏剂涂布在被粘物表面上的操作过程。采取正确的涂胶方法也是得到最好粘接强度的一个重要工艺因素。什么时候涂胶效果为最佳取决于所配制胶黏剂的适用期和被粘物表面处理后的存放稳定期。通常涂胶在表面处理好后立即进行，或者在处理表面后 8 h 内进行。对于不同方法处理后的表面有效稳定期是不一样的。表 5.7-2 为表面不同处理方法的存放期。

表 5.7-2　表面不同处理方法的存放期

材料	表面处理方法	存放期
铝	喷砂处理（湿法）	72 h
铝	硫酸-重铬酸盐处理	6 天
铝	阳极氧化处理	30 天
不锈钢	硫酸处理	30 天
钢	喷砂处理	4 h
黄铜	喷砂处理（湿法）	8 h

有些胶黏剂配制好后，在不同的季节和气温下，其黏度可能发生变化。而对于胶黏剂的黏度，不同场合与方法有不同要求，因此在涂胶前，一定要调整好黏度，满足施工要求。

3.1.1　涂胶方法

涂胶方法很多，现介绍下列几种方法供参考。

1）刷涂　适合于涂胶面积要求不太精确，或形状复杂的表面。用手工涂刷，胶膜厚度无法精确控制，也不适于要求快速装配的流水线上应用，涂胶的刷子宜选较硬的漆刷。

2）流涎　适于平的大面积或连续表面涂胶，用带喷嘴或扁形喷嘴加压涂胶系统，比刷涂法好控制厚度，可使胶均匀分布到涂胶面上，适于工业大规模涂胶。

3）喷涂　和喷涂清漆的方法类似，适于胶层薄的大面积涂胶，膜的均匀性比前两种方法好。因为胶液是喷成雾状沉积到表面上的，所以，胶液的黏度不宜太大。胶液的黏度受固含量、粘料的分子量及溶剂性质的影响。溶剂用量大，势必增加成本，且多余的喷雾悬浮于空气中，对环境卫生及安全均有危害，要注意通风，如用量很大，应有溶剂的回收装置。

4）滚涂　是从一个部分浸没于胶液中的拾胶辊来输胶和涂胶的。胶层厚度靠涂胶辊和加压辊之间的可调间隙控制。适于平片状涂胶，涂膜宽，可连续涂。是胶层均匀，提高生产效率的涂胶方法之一。

5）刮涂　用刮刀、杆或棒来刮涂胶液，适于平面连续涂胶。刀片同表面的间距，决定涂胶膜的厚度，胶液的浓度或黏度，适用范围较宽。

6）丝网印涂　是将附有胶的胶滚，在丝网上滚印到表面上。此法可保证在限定的面积上涂胶，适于图案、花纹、字形空间涂胶。

7）熔融涂布　是使熔胶在容器内受热熔融，用气压压胶从涂胶枪嘴涂布到工作面上的方法。也可将热熔胶做成胶棒，在专用涂胶枪中加热，从胶枪嘴压出涂胶。还可将热熔胶做成胶膜，照涂胶面形状裁剪，加热黏合。

8）沸腾床涂胶　将加热的工件悬在沸腾床内悬浮的热熔性固体胶粉里，胶粉即黏附于工件上，然后取出入烘房内加热，胶粉即熔融成均匀的胶膜。适用于要求四面均匀涂胶的金属被粘物。

至于采用什么样的涂胶方式，因根据胶黏剂的性质，粘接面的形状、尺寸以及制件的多少决定，主要目的是使胶黏剂在粘接面上形成一层厚度均匀而无气泡的胶层。

3.1.2　涂胶工具与设备

涂胶使用的工具与设备也跟胶黏剂性质和涂胶方法有关。通常分手工涂胶和机械自动涂胶两大类。

1）简易涂胶工具　利用毛刷、刮刀（木、竹或金属制造）、棒、注射器和油壶进行涂胶。这些工具便宜而且用手工操作，用途较广。常用的几种简易涂胶工具如图 5.7-1 所



示。用手工刷胶，适用于黏度较小的胶黏剂和形状复杂的粘接制件。对特别细小的零件，用玻璃棒、木（竹）棒、塑料棒等就可以了。涂胶时最好顺着一个方面，速度要慢，尽量保持厚薄均匀。在面积较大时，应当在中间部分适当多涂一些胶，以便对合时，让这些胶往两边挤。这样可防止产生气泡，如图 5.7-2 所示。

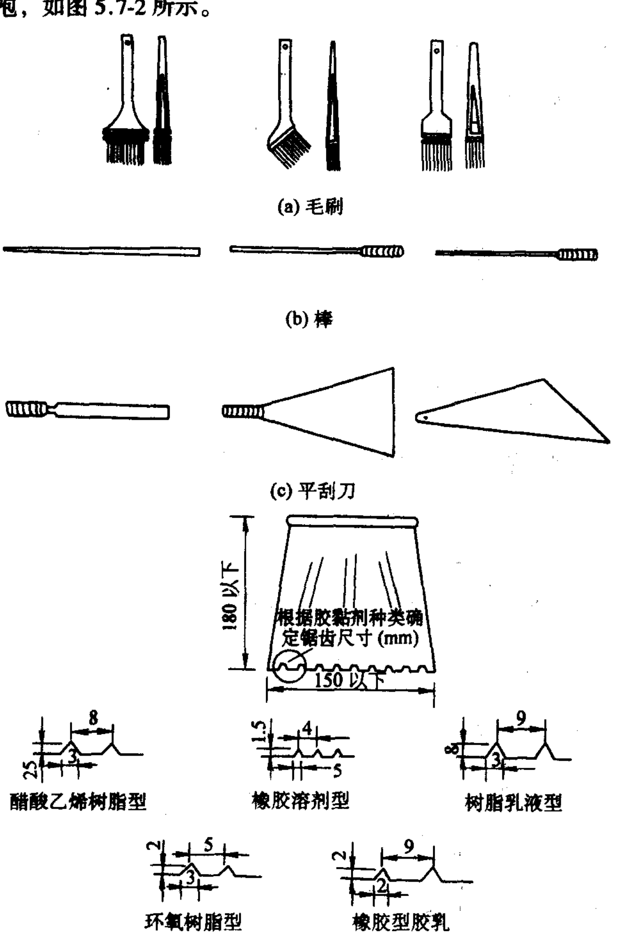


图 5.7-1 几种常用的简易涂胶工具

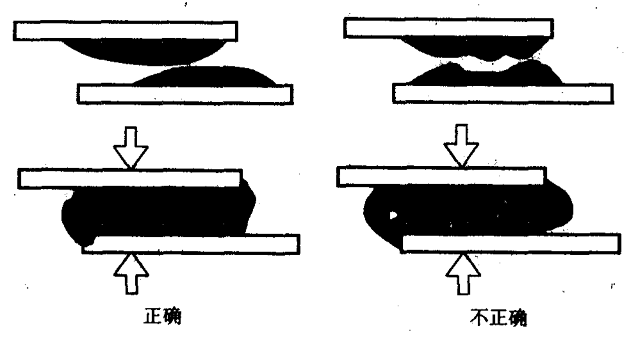


图 5.7-2 涂胶不均匀引起的气泡

用刮刀（板）刮胶多适用于黏度大的胶种和平面粘接制件。若用锯齿形刮刀（板），其涂胶操作要领如图 5.7-3 所示。

2）滚涂工具 滚涂用工具及设备分手动操作滚涂（有橡胶滚筒和羊毛滚筒两类）以及机械连续滚涂，如图 5.7-4 所示。手动滚涂适用大型平面制件，操作简单，不适宜于黏度太大的胶黏剂。机械滚涂适宜于连续涂布尺寸宽和长的材料。

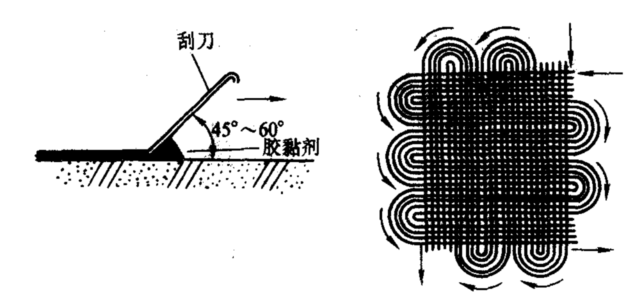


图 5.7-3 锯齿刮刀涂胶要领

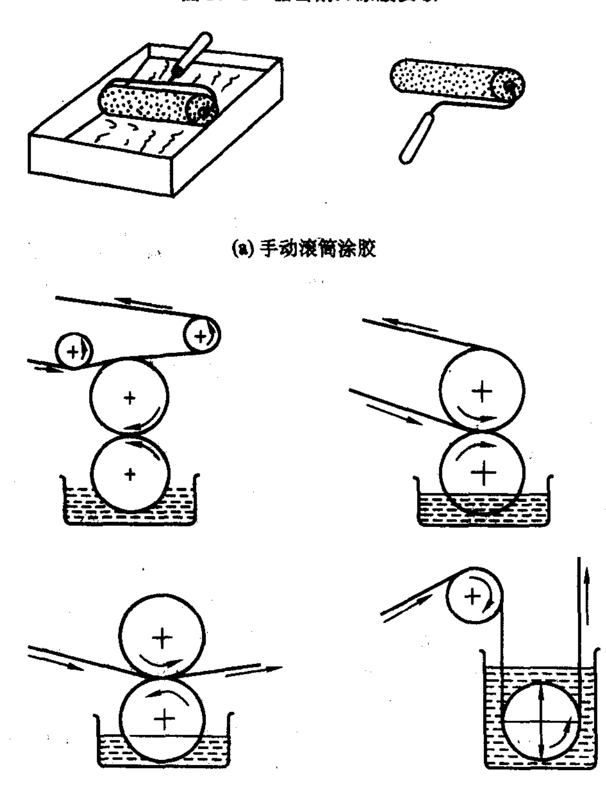


图 5.7-4 几种滚涂工具与设备

3）喷涂工具 喷涂用工具是通过空气压缩机将胶黏剂压送到喷枪内，由喷枪喷嘴喷涂到被粘物表面。图 5.7-5 为喷涂用喷枪示意图。喷涂适用于大面积连续涂胶。

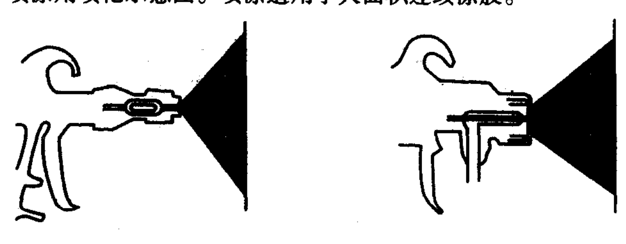
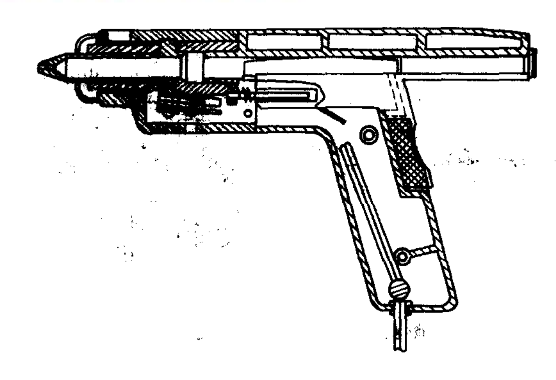
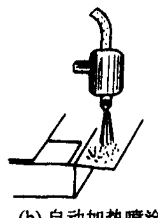


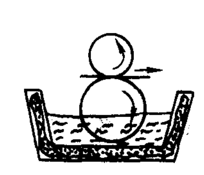
图 5.7-5 喷涂用喷枪示意图

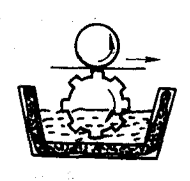
4）热熔胶涂胶工具 商品热熔胶黏剂是固体状态，在使用过程中必须先将热熔胶加热处于熔融状态，才能进行涂胶操作。广泛用于玩具、包装、制鞋、制箱、制袋的机械组装。涂胶工具有手动和自动涂布。图 5.7-6a）为手动用热熔胶枪示意图。其操作过程是把棒状热熔胶用手推入胶枪中待加热熔融后从枪嘴中挤出，可进行点涂，使用十分方便。图 5.7-6b）和 c）为热熔胶自动加热喷涂及连续和断续滚涂示意图。



(a) 热熔胶枪







(b) 自动加热喷涂　　　　(c) 连续和断续滚涂

图 5.7-6　热熔胶涂胶工具设备示意图

3.1.3　涂胶量

涂胶量或胶层厚度对接头的粘接强度有影响。通常粘接强度随胶层厚度的增加而减小，如表 5.7-3 所示。一般认为薄而均匀的胶层，在界面产生缺陷的可能性较小，或者说热固性树脂在加热固化及冷却时，树脂内部膨胀收缩的内应力也较厚的胶层为小。有人试验过，在得到一个极薄的胶层时（0.01 mm 左右），可以获得最大的胶接强度。但是在实际胶接工作中，如果胶层太薄，两个被粘表面又不很平整时，就会在有些地方缺胶而使强度下降。对大多数胶黏剂和被粘表面的状况而言，胶层厚度约为 0.05 ~ 0.20 mm，即每平方米面积大约涂 120 ~ 300 g 胶。胶层厚度除了通过涂胶量来控制外，往往是由压力来控制的，这一点在后面还要谈到。

值得指出的是，涂胶量和胶层厚度不一定是正比关系。例如对木材表面的涂胶量，主要依据材料密度。硬杂木、竹子等高密度材料，为了有利于渗透和润湿，宜用稠度较小的胶，涂胶量也可少些；而泡木（松、杉等）是密度较低的疏松材料，为了防止胶的大量渗透，宜用稠度较大或加入填料的胶。其涂胶量也较多。

表 5.7-3　胶层厚度对剪切强度的影响①

胶层厚度/mm	剪切强度/MPa
0.06	36
0.20	34
0.40	26

① 硬铝试样，环氧树脂胶黏剂。

3.2　晾置

对于液体胶黏剂，即使不含溶剂，涂胶后进行晾置也是不可缺少的。因为胶液在混合、涂刷过程中不可避免地会裹进一些空气，黏度越大，包裹的空气越多。初配制的环氧胶呈现乳白色，放置一段时间后转化成透明的胶液，即裹进和排除空气的过程。因此，涂于表面的胶液呈现透明无气泡时，才能装配并胶接在一起，否则会严重降低胶接强度。若被粘材料之一是多孔的，则对晾置的要求不很严格。因为这类材料可以吸收夹杂在胶黏剂中的空气及残余的溶剂。另外，晾置对室温固化胶还有适当增大黏度以利于胶接的作用。

不同胶黏剂的晾置时间和晾置温度是不同的。例如聚氨酯胶容易吸潮，一般只需晾置 5 ~ 10 min；如果晾置的环境干燥，则可以多晾置一些时间。不少的酚醛 - 丁腈胶却要求晾置 15 min 以上。有的胶（如酚醛 - 缩丁醛）在室温下晾置不能除尽溶剂，还需要在一定温度下（40 ~ 60℃）晾置，一般称此为烘干。但不能为了快而盲目提高温度，否则又会因溶剂挥发太快而起泡，甚至在胶层表面结一层硬膜，反而妨碍了内部溶剂的挥发。所以往往采取先室温晾置，再烘干，而且是逐步提高温度的工艺。具体的涂胶要求、晾置条件，每种胶黏剂都有严格的规定，应认真施行。

此外，要注意涂胶和晾置的环境条件对胶接质量的影响，最好是环境清洁，空气流通，温度适中，湿度不大（如相对湿度不超过 75%）。实际上经常发生涂胶后胶层泛白，这就是湿度太大的影响。当然，瞬干胶、室温固化硅橡胶胶黏剂要靠空气中的水分才能固化，所以湿度大对这些胶黏剂反而有利。

4　贴合与定位装配

贴合与定位装配是指经涂胶和晾置后的两个被粘物表面贴合定位装配在一起的操作过程。

从胶黏剂角度考虑，若选用的是无溶剂液体胶黏剂时，贴合过程只要两被粘物对准位置紧密贴合即可。若位置有偏差还可重新对接。但对于初粘力大，固化速率很快的胶黏剂，贴合时一定要一次性对齐，不能来回错动。

从粘接接头考虑，有些粘接件不但要求粘牢，而且零件之间的相对位置有严格的要求。这就需要采用相应的工装夹具，进行细致的定位和装配工作。特别是有些由许多零件胶接而成的组合件，装配定位的工作量就更大了。在胶接大型结构时，若用点焊、“热击法”胶接（短时间高温加热胶层的某些点）或在几个点加一滴氰基丙烯酸酯胶黏剂将被粘件迅速固定，都是比较经济简便的定位法。装配后多余的胶黏剂应在固化前清除。

在涂胶之前，组合件应先经过预装配，检查胶接面位置和胶缝间隙是否合适。不能用外力将装配件“凑合”在一起，这样会使胶接件产生较大的内应力。为了避免零件与夹具粘在一起，应事先在工装夹具上涂上油脂或防粘剂。

5　固化反应

固化反应是指热固性胶黏剂，加入固化剂后使线形聚合物通过交联、缩聚等化学作用而成为网状体系结构，并具有相应的最大内聚强度的过程。同时在这一过程中，胶黏剂完成对被粘物的充分润湿、铺展和黏附，把被粘物连接起来形成一定的粘接强度。

热塑性溶剂型和乳液型胶黏剂，仅是通过溶剂挥发或乳液凝聚而使胶黏剂硬化变成固体，使接头获得粘接强度。热熔型胶黏剂是通过加热熔化后，涂于被粘物表面、冷却时变硬成为固体，使接头获得强度。因此，这两类胶黏剂是一种固态化的物理过程，应与热固性胶黏剂的化学固化反应过程区别开来。

固化反应过程中压力、温度以及在一定压力和温度下保持的时间是三个重要参数。每个参数都对固化反应和接头粘接性能产生直接影响。

5.1　固化压力

对热固性胶黏剂，在固化时施加压力都是非常必要的。因为加压固化具有下列特点。



1）在两个胶接面上加压，可使它们之间紧密接触以增大有效的胶接面。这样不仅能促进胶黏剂与被胶接面的润湿铺展作用，而且能够提高胶黏剂对表面微孔的渗透和扩散作用。这些对于提高胶接强度是有利的。

2）加压有助于排出胶液中的挥发组分，因此对固化反应中要排出水、氨气等低分子物的胶黏剂（如酚醛类）来说，加压是必不可少的。否则会在胶层内产生空洞和气泡。

3）保持制件的形状（如弯曲的层板，各种形式的组合件）使之对位准确不发生滑移，固定位置也需要加压。

4）胶黏剂在压力下会产生流动，可以保证在整个胶接面上得到一层厚度均匀而又致密的胶层。

5）在制造胶合板中，单面涂胶时使胶由涂胶面流到非涂胶面也需在加压下进行。

不过施加压力大小随胶黏剂种类、黏度、浓度和被粘物表面状况而变化。由于施加压力大小对胶层厚度有影响，而胶层厚度的控制可以由施加的压力来控制。一般来说，压力不足、胶层太厚会使胶层内产生空穴和低强度区，形成弱胶层。压力太高，会出现溢胶现象，胶层厚度发生变化，易造成缺胶。

压力的大小还直接与胶黏剂的种类有关。例如环氧树脂胶，一般不含有溶剂，在固化时又不排出低分子气体，所以只要一定的接触压力，以保证胶层的厚度一定和均匀即可；而酚醛类胶黏剂，在固化中有低分子物（水）产生，因此固化的压力必须高于这些气体的分压，以利于排出胶层之外（压力的大小还与固化的温度有关）。例如水蒸气的压力在150℃时为 0.5 MPa，而在 170℃时为 0.8 MPa。所以，低温和高温条件下这类胶黏剂固化时所产生的低分子物气体的分压是不同的，因而在固化中加的外压也是不同的。每种胶黏剂在一定条件下固化都有一个最佳的加压范围，应予注意。

加压过程对粘接强度也有影响，通常应采取分段施压。初期压力小些，然后根据固化反应情况而逐渐递增压力，直至保持恒定压力。

加压的方法和设备随粘接件的大小和形状而异。总的要求是能达到固化时所需压力及加压均匀。几种适用的加压方式如图 5.7-7 所示。

1）接触加压　以被粘物自身接触重量产生的压力或手用滚轮压力施压。

2）配重加压　在被粘物上面加上一定质量的重物，如砝码、沙袋等。适用于压力要求不高的场合。

3）夹具加压　利用铆接、螺旋夹子、卡子、虎钳等工具加压，简单方便，但无法测量施压压力大小。

4）杠杆加压　利用杠杆原理加压，可测定加压压力大小。

5）弹簧加压　利用弹簧弹力加压，可提供固定的或随尺寸变化的稳定压力。

6）气压袋加压　往橡胶袋内充气进行加压，适用于异形或曲面接头加压。

7）真空加压　将粘接件放入橡胶袋内或容器内抽真空加压，最大压力可达 103 kPa。

8）高压釜或热压釜加压　在高压釜或热压釜中放入粘接件，然后通入蒸汽或热空气进行加热加压，压力可高于大气压。压气均匀，可保证粘接件不变形。适用于曲面粘接件，能测出施加的压力和温度。

9）压机加压　利用水压机、油压机加压，适用于平板和大面积粘接件，可同时控制固化压力大小和温度高低。

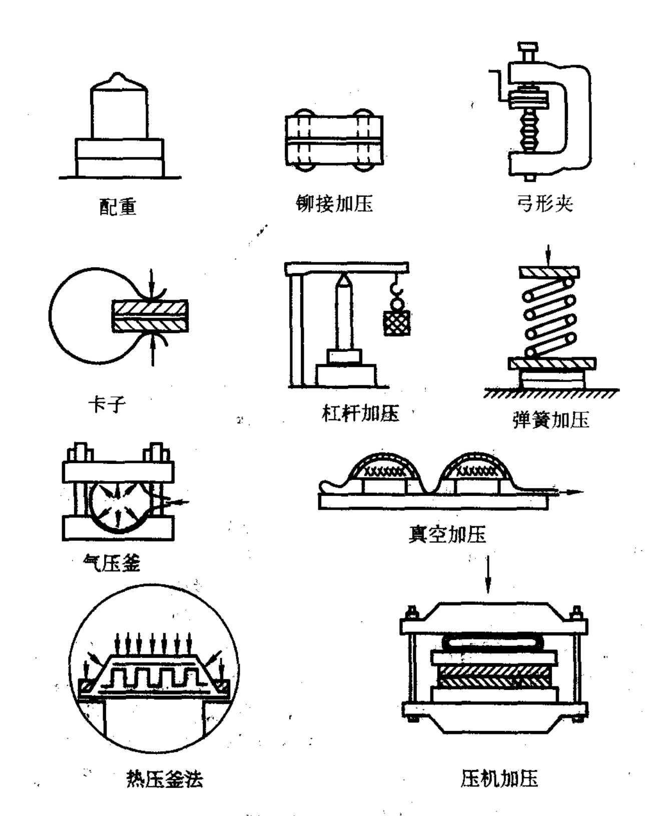


图 5.7-7　几种加压方式示意图

5.2　固化温度与时间

固化温度是固化过程中更为重要的因素。因为高聚物由线形分子交联成网状体形结构的固化过程中，交联反应和温度密切相关。没有一定的温度，交联反应不是很缓慢，就是不发生。例如用咪唑类或酸酐类固化的环氧树脂胶，只有在较高的温度下（60℃以上或 100～200℃）才会发生交联固化反应。而且在同一种胶黏剂中，固化温度的不同对胶接接头的性能的影响是很突出的。而不同配比的同一类胶黏剂，其最适宜的固化温度又各不相同，如图 5.7-8 和图 5.7-9 所示。

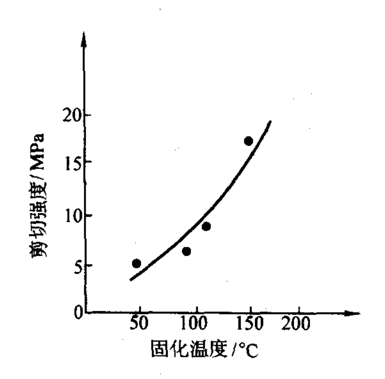


图 5.7-8　固化温度对环氧树脂粘接试样的抗剪强度的影响
（乙二胺 6%，固化 2 h）

当温度升到所需的固化温度以后，还需要保持一定的时间，固化反应才较完全。这就是通常所说的固化时间。固化时间的长短主要取决于固化温度，也与加热方法、生产条件

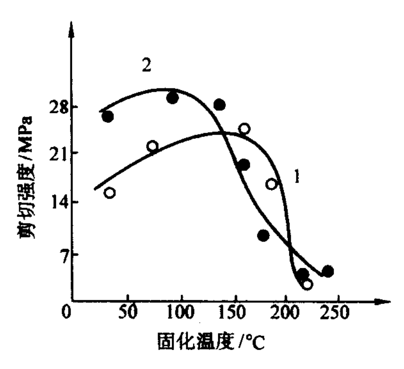


图 5.7-9 固化温度对酚醛－缩甲醛胶粘接试样的抗剪强度的影响

1—酚醛/缩甲醛 = 0.5/1；2—酚醛/缩甲醛 = 0.7/1

以及要求的胶接性能有关。在一定范围内，提高温度并缩短时间或者降低温度并延长时间，往往能得到同样的效果。以室温固化环氧胶黏剂（图 5.7-10）为例，在室温 20℃固化 48 h和在 50℃固化 1.5 h 的情况相比，其胶接强度基本一样。图 5.7-10 和图 5.7-11 所示为这种温度和时间的相互关系，在胶接实践中很有用处。当胶接一个亟待使用的零件时，就可以加热固化。当受到设备或被胶接件的限制而无法加热到较高温度时，就可以设法延长固化时间以满足使用性能要求。但是，这两个参数的相互变换是有限度的，而固化温度是主要的。对每一种胶黏剂有一个特定的固化温度范围，低于这个范围的温度，时间很长也不能固化（图 5.7-11）；高于此范围或高得太多，会因反应激烈，而使固化产物变硬发脆，反而使胶接强度降低。

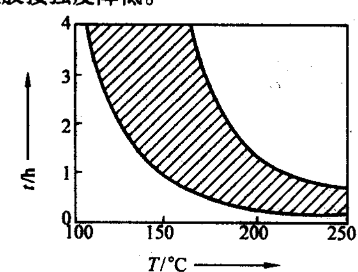


图 5.7-10 环氧胶固化时间（t）与固化温度（T）的关系

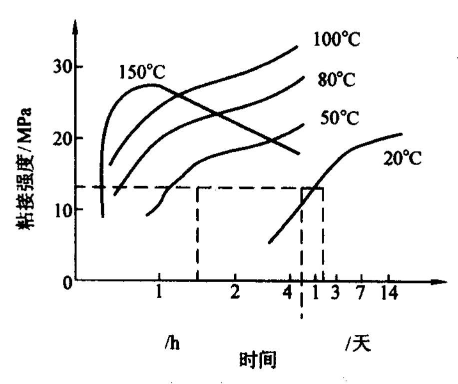


图 5.7-11 室温固化型环氧胶粘接强度与固化温度、固化时间的关系

值得注意的是，压力、温度、时间这三个参数之间存在着内在的联系。对一定的胶黏剂来说，在同一温度下，压力大小的变化，会影响到流动性和胶层厚度等，从而也在某种程度上影响到固化时间。如果同时升高或降低压力和温度，那么对胶黏剂的流动性、渗透润湿作用、胶层厚度以及固化时间等都会产生较大的影响。这就是为什么对某些胶黏剂，一提到固化，就要规定压力、温度、时间等条件的原因。

在加热固化过程中，升温速率对固化反应也有影响。一般情况下，热固性胶黏剂升温和固化后的降温速率都不应过快。快速升温会使胶黏剂很快凝胶，边缘处更快。这不仅会影响胶液对被粘表面的渗透和润湿，还可能使包裹的空气和反应放出的低分子气体封闭在胶层中，形成气泡。加热后的降温过快，特别是厚度不同，膨胀系数相差较大的胶接件，由于冷却速率太快引起收缩的差异，不仅会在胶层中产生内应力，甚至能使脆性材料（如玻璃）碎裂。因此，对于各种加热固化的胶黏剂都有它们特定的升温和降温规程。对于固化过程中有低分子物放出的胶黏剂（如酚醛、酚醛－环氧等），为了有利于低分子物在胶层呈现液态时尽可能排出，以减少气孔的形成，除采用装配前适当低温烘烤外，也常用分段升温的办法。对于长期高温使用的胶黏剂，为了获得良好的高温强度和耐高温老化性能，固化后常需在较高温度下进行后固化处理。

固化时的加热方式也很重要。主要决定于胶接制件的性质、大小和形状。与加压一样，重要的是使整个胶接区域内的温度要均匀。常用的方法如下。

1）直接加热　将粘接好的接头连夹具直接放入烘箱、热压釜或热压板内加热固化，如图 5.7-7 所示。

2）辐射加热　利用红外线、电子束等射线辐照加热固化。红外线灯可用于驱逐溶剂和局部快速加热。辐射加热比烘箱加热快，如图 5.7-12 所示。

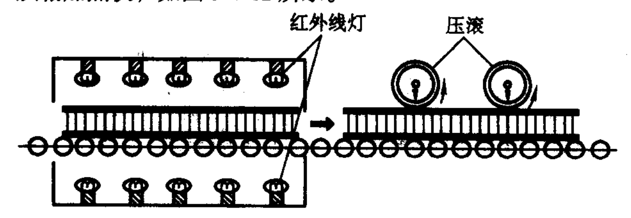


图 5.7-12 红外线加热固化示意图

3）电热器加热　将金属丝直接埋入胶层或直接对金属被粘物通电发热使胶层固化。也可用石墨织物或石墨带埋入胶层通电加热，这是一类内加热法，固化快，省能源。

4）高频加热　将不良导体或绝缘体置于交变电场下，通以频率达 $10\times10^6\sim15\times10^6$ Hz 的高频电，使胶层分子发生共振而发热。

5）电感应加热　图 5.7-13 为电感应加热原理示意图。这种加热方法，适用于需要局部加热、表面加热、快速而温度又高的加热固化。对胶接件的加热速率可以大于 37℃/s。由于电感加热作用通过了胶黏剂内部，胶层温度的均匀性比普通加热法好得多。

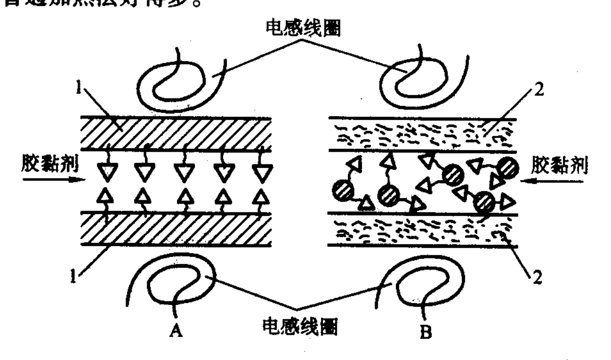


图 5.7-13 电感应加热原理示意图

A—被电感加热的金属零件；1—通过传导作用加热胶黏剂；B—非金属零件；2—由于胶黏剂中含有金属粒子被电感加热后获得粘接



6）超声波及低电压加热。

6 整修与后加工

粘接制件在加压加热固化过程中，表面或接缝边缘处可能留有已固化的多余胶黏剂。为了保证已粘接件的尺寸准确，外观平整美观，应将残胶、溢胶、废边用铲刮或砂纸打磨除去。

有的粘接件，要进行切削或机械加工，但应控制勿使胶层受太大的应力，以免降低强度。为防止胶缝受潮或氧化，根据需要也可在胶缝处，涂以防潮或防老化的涂料，保护起来。

7 检验

1）非破坏性检验　对于已经粘接好的零部件应采用非破坏性检验方法进行产品检验。其中有目视法、敲击法、X射线法、声发射和超声波法。利用超声波探伤的设备检验产品内部的裂纹、空穴及缺陷较为常用。但这些方法都不能以强度指标表示出来。

2）破坏性检验　如果按国家标准做成粘接试样，检验粘接强度用作评定和选择胶黏剂的间接参比数据，则可进行破坏性检验。

我国国家标准局对粘接强度性能检验，大多已颁布了国家标准，详细情况参阅后面有关章节内容。几个工业发达国家有各自的标准体系，如美国ASTM、日本JIS、德国DIN。国际上也已有了ISO国际标准。

8 安全措施

大多数未固化的胶黏剂对人体都具有不同程度的毒害。酚醛树脂胶黏剂组分中含有游离的苯酚和甲醛，与人体接触及加热后的蒸气吸入呼吸道都会引起中毒。环氧树脂并不具有毒性，但环氧树脂的固化剂对人体危害较大。聚氨酯胶黏剂中的异氰酸酯对人体的危害性更大。

许多胶黏剂中含有丙酮、醋酸乙酯等溶剂，有时也有增塑剂；脱脂处理中常用三氯乙烯、四氯化碳等溶剂；酸蚀处理（化学处理）常用浓硫酸、浓盐酸等。它们多数是易燃或有毒的，或者是容易烧伤腐蚀人体的。因此，在使用胶黏剂和进行粘接作业中，应当遵守安全技术规程，并采取下列措施。

1）作业人员首先应充分认识所使用的胶黏剂及辅助原材料的毒性和危险性。

2）使用有毒害物质的场所应保证良好通风或局部通风。工作面及其四周应保持清洁，定期用温水、碱水或其他溶剂清洗。工作场所应备有防火器材及急救药物。

3）操作时，应穿戴工作服、口罩及手套，做好个人防护工作。在工作场所不得进食、吸烟。

4）每一段工作结束后，应及时用热水和肥皂洗手，避免用酒精、丙酮、甲苯等溶剂洗去手上粘的树脂。因为溶剂会使皮肤干燥、开裂，长期接触还会中毒。

编写：朱如瑾（四川大学）



第 8 章　不同材料的粘接

1　金属的粘接

通常金属的极性和表面张力都比较高，因此有机胶黏剂基本上都能润湿金属表面。有些钝化的金属表面经表面活化处理后也能达到粘接的目的（表面处理方法见第 6 章）。因此在选择胶黏剂时不仅要考虑金属的类型，而且还要考虑粘接接头对胶黏剂的性能要求。用于粘接金属的部分结构胶黏剂及性能列于表 5.8-1 中。

表 5.8-1　用于粘接金属的部分结构胶黏剂及性能

胶黏剂	工作温度/℃		抗剪强度/MPa	抗剥	抗冲	抗蠕变	抗溶剂	抗潮湿	连接特性
	最高	最低							
环氧-胺	66	-46	21～35	差	差	好	好	好	刚性
环氧-聚酰胺	66	-51	14～28	中等	好	好	好	中等	坚韧和中等柔韧
环氧-酸酐	150	-51	21～35	差	中等	好	好	好	刚性
环氧-酚醛	177	-253	22	差	差	好	好	好	刚性
环氧-尼龙	82	-253	45	最佳	好	中等	好	差	坚韧
环氧-聚硫	66	-73	21	好	中等	中等	好	好	柔韧
酚醛-丁腈	150	-73	21	好	好	好	好	好	坚韧和中等柔韧
酚醛-缩醛	107	-51	14～35	最佳	好	中等	中等	好	坚韧和中等柔韧
酚醛-氯丁	93	-57	21	好	好	好	好	好	坚韧和中等柔韧
聚酰亚胺	316	-253	21	差	差	好	好	中等	刚性
聚苯并咪唑	260	-253	14～21	差	差	好	好	好	刚性
聚氨酯	66	-253	35	好	好	好	中等	差	柔韧
丙烯酸类	93	-51	14～28	差	中等	好	差	差	刚性
氰基丙烯酸酯	66	-51	14	差	差	好	差	差	刚性
苯氧树脂	82	-57	17	中等	好	好	差	好	坚韧和中等柔韧
热固性丙烯酸酯	121	-51	21～28	差	差	好	好	好	刚性

用于金属粘接的非结构胶黏剂一般是由弹性体和热塑性树脂组成的热熔胶黏剂和压敏胶黏剂。热熔胶和压敏胶大都可用于各种金属的粘接。

为了解决金属的粘接仅根据表 5.8-1 数据来选择胶黏剂还是不够的。这些数据仅能用作初选和排除明显不宜选用的胶黏剂。同类胶黏剂的性能可在较宽的范围内调整。因此使用者从表中确定了选用的胶黏剂类型后，还可从中筛选和研制出最佳性能的胶黏剂体系，以满足不同目的的粘接需要。

1.1　铝及其合金

适用于铝及其合金粘接用的胶黏剂包括改性环氧、改性酚醛、环氧-酚醛、氯丁橡胶-酚醛、第 2 代丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯、硅橡胶和乙烯塑料溶胶等。

下列胶黏剂粘接铝时其粘接强度降低的顺序如下：

1）氰基橡胶-酚醛树脂胶黏剂；
2）高温固化环氧树脂胶黏剂；
3）121℃固化环氧树脂胶黏剂；
4）121℃固化橡胶改性环氧树脂胶黏剂；
5）乙烯基环氧树脂胶黏剂；
6）双组分室温胺类固化环氧树脂胶黏剂；
7）双组分聚氨酯胶黏剂。

1.2　铍

适用于粘接铍材料的胶黏剂有环氧-酚醛、氰基-酚醛、环氧树脂（室温固化，接触压力）、环氧-尼龙、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、环氧-丁腈橡胶和聚氨酯。因为铍在 538℃下仍保持显著强度，而对于稀有金属大多都在高温下使用。因此选用的胶黏剂也应具有耐高温的性能，例如聚苯并咪唑在短时间内于空气中 288℃下仍相当稳定。聚酰亚胺若在较低温度时则可使用较长时间。

聚苯并咪唑和聚酰亚胺较一般的胶黏剂对温度敏感性都要低。但在室温下具有较高的强度，甚至在 121℃也有较高的强度。用胶黏剂粘接铍时，其抗剪抗张粘接强度 > 30 MPa 时，接头破坏是属于胶黏剂内聚破坏。

1.3　铜及其合金

粘接铜及铜合金的胶黏剂有环氧树脂、聚氨酯、硅树脂、尼龙-环氧、氰基-酚醛、酚醛-氯丁橡胶、丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯、厌氧胶黏剂。部分氢化的聚丁二烯橡胶可用于铜和聚乙烯粘接。

可用双氰胺或三聚氰胺热固化环氧树脂对铜进行粘接。其中双氰胺无论单独用作环氧树脂固化剂，还是与其他固化剂混合，或者粘接前用作铜表面预处理剂，对提高粘接强度都是非常有益的。

1.4　镉

通常镉多用在镀敷钢材上，粘接镉的胶黏剂有丁腈-酚醛和厌氧胶。

1.5　金与银

粘接金的胶黏剂有环氧、环氧-酚醛、聚乙烯醇烷基醚和厌氧胶（需要底涂预处理以活化表面）。

粘接银的胶黏剂可选用环氧树脂、聚乙烯醇烷基醚、聚羟基醚和氯丁橡胶等。

1.6　铅与锡

粘接铅用的胶黏剂有环氧树脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚乙烯醇烷基醚、聚丙烯酸酯、聚氨酯（双组分）、环氧-酚醛、硅树脂和氰基丙烯酸酯。一般高强度的热固性和合金混合物胶黏剂是很少用于粘接铅的。但对于镀铅锌钢板，由于



它的强度大于铅，属于高强度金属所以用胶黏剂粘接时其搭接抗剪强度可大于21 MPa。

粘接锡的胶黏剂有环氧树脂、聚乙烯醇烷基醚、聚丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯橡胶和聚异丁烯橡胶。

1.7 镁及其合金

镁及其合金粘接用的胶黏剂可选择环氧树脂、环氧-酚醛、聚氨酯、硅树脂、氰基丙烯酸酯、聚醋酸乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、酚醛-丁腈、氯丁橡胶和环氧-尼龙。

在粘接镁及其合金时应注意下列几点：①因为镁对环境湿度敏感，因此不能使用水基型胶黏剂；②确保胶黏剂本身不能与镁及其合金反应，以防形成腐蚀条件；③粘接镁及其合金时使用低模量的胶黏剂，其粘接强度要大于高模量的胶黏剂。

1.8 镍及其合金

镍主要以合金形式使用，镍合金大多是在腐蚀条件下使用，而且使用的温度高于有机胶黏剂的使用温度，因此很少用胶黏剂来粘接镍合金。用于镍的高温结构件连接时，就是无机胶黏剂也无法与焊接效果相比。一般情况下，粘接镍及其合金多用环氧树脂胶黏剂，而用于高温时则用聚苯并咪唑和聚酰亚胺胶黏剂。也可选用环氧-尼龙、聚酰胺、酚醛-丁腈、聚异氰酸酯、三聚氰胺甲醛和氯丁橡胶等胶黏剂。

1.9 钢铁及不锈钢

经过表面处理的钢铁（无论是低碳钢或中碳钢）可选用的胶黏剂的种类较多。其中有丙烯酸酯类、环氧树脂、酚醛-丁腈（在中等温度下具有较高强度，但在较高温下强度会迅速降低）、聚苯并咪唑（在很宽的温度范围内具有较高的粘接强度）、聚酰亚胺和环氧-酚醛（适合用于高强度需要的粘接）。

对于粘接强度要求不高的接头，也可用热塑性塑料和橡胶为基材的胶黏剂进行粘接。例如氯化天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、聚异丁烯橡胶、聚氨酯橡胶、聚硫和硅橡胶。有时也可用沥青和可溶硅酸盐作胶黏剂进行粘接。

虽然不锈钢与钢铁的表面制备方法各有不同，但是粘接中碳钢用的胶黏剂也适合于粘接不锈钢。

1.10 钛及其合金

粘接钛及其合金使用的胶黏剂有环氧树脂、丁腈-环氧、酚醛-丁腈、环氧-酚醛、聚酰亚胺。用聚酰亚胺粘接钛，在316℃时其粘接强度可达到11～12.4 MPa。环氧-酚醛和环氧-丁腈正常测试检验温度可在177℃。酚醛-丁腈用于粘接金属/金属接头时有较高的剥离强度，但在高于177℃要损失接头的搭接抗剪强度。

对于能产生易挥发物的胶黏剂（如环氧-酚醛、聚酰亚胺）在粘接像蜂窝结构件这样的物体时，要特别注意，因在固化时可能产生内压而导致粘接破坏。

为了提高粘接钛及其合金用的胶黏剂在高温下具有较好的强度。有人研究了在芳香族聚酰亚胺中引入全氟烯烃基。使用这类胶黏剂在300℃经5 000 h处理后仍保持很高的强度。

为了提高胶黏剂在高温下的抗氧化性能，在很多胶黏剂中都加入了细铝粉填料。

用于高温目的的胶黏剂除了改性聚酰亚胺外，另一种聚合物是聚苯基对二氮（杂）萘，它属于芳杂环聚合物。其粘接件经370℃、500 h处理后，其粘接强度仍保持了原强度的75%。

1.11 钨及其合金

虽然钨及其合金使用的胶黏剂少有资料报道，但通常可用氰基橡胶和环氧树脂胶黏剂进行粘接。

1.12 锌及其合金

可选用的胶黏剂有环氧树脂、氰基-环氧、有机硅、氰基丙烯酸酯和以橡胶为基体的胶黏剂。

1.13 铀

这种稀有金属材料通常可用环氧树脂进行粘接，但要特别注意处理方法和粘接方法。

2 塑料粘接

塑料有热塑性塑料、热固性塑料、增强塑料和泡沫塑料等之分。通常由于塑料的表面张力（表面能）较低、浸润性差，一般比金属较难粘接。大多数热塑性塑料本身可借助溶剂和热焊进行连接，或进行表面处理后用胶黏剂粘接。热固性塑料不能用溶剂或热焊进行连接，但可用多种胶黏剂进行粘接。

2.1 热塑性塑料的粘接

2.1.1 溶剂粘接

对于非结晶性热塑性塑料，使用溶剂粘接是最简单、最经济的方法。溶剂粘接的接头，由于热胀系数差异及对温度变化的敏感性都比用胶黏剂粘接的接头小，并且具有与基体塑料相同的抗环境降解能力，因此粘接接头强度可达到基体塑料本身强度的85%～100%。

用溶剂粘接时要注意防止粘接表面产生裂纹或者泛白现象。通常可用两种（或多种）不同挥发性及不同沸点的混合溶剂用作胶黏剂。并在不太潮湿的环境中进行粘接。另外根据需要也可加入25%质量分数的基体树脂作为增稠剂，它可起到表面填缝，调节黏度，促进固化和降低收缩内应力的作用。

所选择的溶剂应该与被粘物的溶解度参数相近、极性相似。部分溶剂和聚合物的溶解度参数见表5.2-11和表5.2-12。

溶剂粘接方法可以通过刷涂、喷涂、浸涂和注射方法进行。塑料表面涂上溶剂后，表面被软化，变得有黏性，使它们贴合后在一定压力下干燥固化。但是操作时应注意防止过量的溶剂流到无需粘接表面上，以免导致零部件外观破坏。粘接过程不需要加热，因为加热会使溶剂迅速脱离表面而产生应力开裂，另外也能导致在溶剂层产生气泡。

2.1.2 热熔连（焊）接

热熔连接是用于热塑性塑料和薄膜进行热封、复合和粘接的最常用连接方法之一。其过程中使热塑性塑料受热熔化、装备、加压至冷却固化，从而形成粘接接头。热熔连接根据加热方式不同可分为直接热熔连（焊）接和间接热熔连（焊）接。

直接热熔连（焊）接的加热工具有电子丝加热器、烙铁、热板和热气焊枪等。热气熔焊是借助喷口温度为218～317℃的热气焊枪送出的热气加热与基体塑料相同的焊条，焊枪对准焊条触点并使其变软熔化，填充于焊接的小缝中。对聚烯烃进行热气熔焊时应采用惰性气体，以防止表面被氧化。熔焊后几小时内，接头不宜受力，对于聚烯烃、尼龙和聚甲醛尤为必要。各种常见塑料热熔连（焊）接时的热板温度列于表5.8-2中。

表 5.8-2 热熔连（焊）接塑料时的热板温度

塑　　料	热板温度/℃
ABS	232
聚甲醛（共聚物）	260
聚乙烯　低密度	171
高密度	199
聚碳酸酯	343
聚丙烯	204
聚苯乙烯	212
聚苯醚	343
尼龙 66	246
聚氯乙烯	212

对于塑料薄片和薄膜进行热封时，热封时的温度和压力都不宜过高，塑料不应完全熔化。常见塑料薄膜的热封温度范围列于表 5.8-3 中。

表 5.8-3 常见塑料薄膜的热封温度

塑料薄膜	热封温度/℃
硝酸纤维素	93～177
醋酸纤维素	244～260
聚酯	254
聚三氟氯乙烯	213～232
聚乙烯	121～191
聚苯乙烯（定向）	104～149
聚乙烯醇	149～204
聚氯乙烯或其共聚物（软膜）	93～204
聚氯乙烯或其共聚物（硬膜）	127～204
聚偏二氯乙烯	141

间接热熔连（焊）接是以能量的某种形式作用于接头处，在界面或整个塑料中产生热量，从而使塑料熔化并连接在一起。间接热熔连（焊）接的热源有摩擦热、高频电场热，电磁感应热和超声波加热等。下面着重介绍热塑性塑料的超声波焊接。

热塑性塑料的超声波焊接，是通过超声波焊机产生的高频率（20～50 kHz）、低振幅（15～60 μ）的振动作用，把两部分塑料连接起来的物理过程，是目前应用最广泛的热塑性塑料的焊接方法。与其他焊接方法相比，用超声波焊接热塑性塑料，主要优点是能控制线焊接或闭合回路焊接的质量，易于实现自动化。焊接迅速，能耗较低，且不需任何表面处理，拼接处强度与塑料的强度差不多。缺点是不宜用于大面积的焊接，也不适宜对低模量的热塑性塑料，如热塑性弹性体的焊接。

超声波焊接机理认为是受热键合过程。即在焊接过程中，振幅扩大棒在连接面的垂直方向振动，在界面处振动的机械能转变成热能，界面上的凹凸处迅速受热。凹凸处中的应力大于远离界面材料的应力，受热相当迅速，局部高温，引起热塑性塑料软化并发生流动。这种流动清除了界面的不平处，降低了界面附近区域的受热速率，界面上的塑料温度相当高，能使聚合物分子链发生缠结，完成焊接，参见图 5.8-1。

超声波焊机是由可供产生超声波高频电流输出的高频电机、磁致式或压电式换能器（其作用是把输出的高频电流转变成高频机械振动）、振幅扩大棒（其作用是把换能器输出的能量增强并集中在工件上）及能支撑焊接部件的铁砧所组成。一台完善的超声波焊机除能控制输出功率、焊接时间和压力外，还应具备扩大棒的应力和振幅自动调节系统，以保证焊接过程的良好谐振。

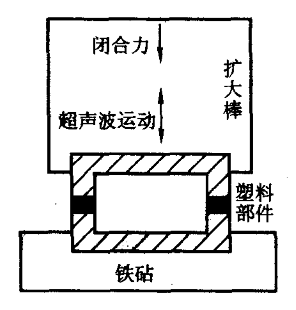


图 5.8-1 塑料超声波焊接示意图

扩大棒一般采用声学性能良好的材料，如锡、铝合金或某些青铜和黄铜材料。目前线形扩大棒的宽度限制在 20～25 cm，形状为圆形或矩形。

超声波焊接适用于绝大多数热塑性塑料。具有不同声传递性的材料，适应于不同的超声波焊接方法。根据扩大棒与焊面的距离，超声波焊接又可分为“近场”焊接（或称接触焊接）与“远场”焊接（或称传动焊接）两种。近场焊接时扩大棒与焊面间距小于 6 mm，远场焊接时扩大棒与焊面间距大于 6 mm。

影响超声波焊接的主要因素是塑料的声传递性，传递性好的塑料易于焊接。塑料的动态剪切模量越大，其声传递性越差。聚苯乙烯、聚碳酸酯和苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物都是声传递性好的塑料，聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯等的传递性差些。声传递性差的塑料不宜用传动焊接。

表面摩擦因数也是一个重要的影响因素。由于摩擦能在界面上产生能量，摩擦因数不同，产生的热能也不同。分子量的大小也有一定作用，分子量高的物质不像分子量低的物质那样易于流动。另外，晶相的熔点和熔化潜热也影响焊接时产生的热量。热塑性塑料的超声波焊接能力参见表 5.8-4 所示。

为获得较好的焊接效果，接头形式的设计至关重要。首先要在模具设计时就考虑接头位置和尺寸。焊接时最好让扩大棒接触点和连接面尽可能靠近，以便减少能量损失、缩短焊接时间。如果可能，应提供适当的接触面积，使扩大棒偶合到制件上，并保证扩大棒对工件施力均匀。

在超声波焊接时，欲要有效利用能量，接头设计就应十分考究。平坦大面积接头不易焊接，通常采用 V 形接头。它能防止焊接时物料的横向移动。舌形接头亦常应用，特别适宜于 0.6～3.2 mm 厚的制品。为了防止焊接时连接部件间的偏移，可以采用专门设计的夹具支撑定位，或通过定位销作预先连接。定位销一般应比定位孔长 0.38～0.5 mm，，直径大致为 0.25～0.38 mm，以保持正常溢料。

表 5.8-4 热塑性塑料的超声波焊接能力

材料	点焊	嵌入焊	近场焊接	远场焊接
非晶聚合物				
ABS 树脂	E	E	E	G
ABS/聚碳酸酯	G	G	G	F
ABS/聚氯乙烯	G	F	G	F
丙烯酸类树脂	G	G	G	F
纤维素（CA、CAB、CAP）	P	E	P	—
聚丙烯酸酯	F	G	G	F
聚碳酸酯	G	G	G	F
聚醚型聚酰亚胺	G	E	E	G



续表 5.8-4

材料	点焊	嵌入焊	近场焊接	远场焊接
通用聚苯乙烯	F	G	E	E
抗冲聚苯乙烯	F	G	G	P
硬聚氯乙烯	F	E	P	P
软聚氯乙烯	P	—	P	—
聚砜	F	G	G	F
结晶聚合物				
缩醛树脂	F	G	G	F
含氟聚合物	—	—	P	—
尼龙	F	G	G	F
聚对苯二甲酸乙二醇酯	F	G	G	F
聚对苯二甲酸丁二醇酯	F	G	G	F
聚乙烯（LDPE、HDPE）	G	G	P	P
超高分子量聚乙烯	—	—	—	—
聚丙烯	E	G	F	P
聚醚醚酮	G	E	E	G
聚苯硫醚	F	G	G	F

注：E 为极好；G 为好；F 为一般，P 为差；—为不宜采用。

超声波焊接应用广泛，下面介绍几种应用实例。

1）单点焊和多点焊　超声波单点和多点焊接通常用于小型铸塑制品，对中空制品尤为适宜。具体选择原则根据制件大小、形状而定。例如在聚苯乙烯化妆盒上焊接直接 76.2 mm 的镜子，可将镜子先嵌在一个圆形环上，用夹子定位。扩大棒呈圆筒形，大小刚好和圆环吻合，使用压力 0.21 MPa，焊接时间 1 s 即能完成。聚苯乙烯玩具小球、玩具口琴、双层塑料保温杯都可用此法焊接。聚苯乙烯玩具手枪可用多点焊。两个半声的坯料采用矩形扩大棒焊接，截面积 38.1 mm × 6.35 mm，焊接时间 1.5 s，使用功率 150 W。由一个转换开关依次接到三个焊头上，几条焊缝可同时焊接。

2）条焊和滚缝焊　塑料片材、塑料薄膜和涂层纸可用条焊或滚缝焊。条焊多用于封装牙膏、化妆品等形状复杂的聚乙烯制品、塑料饮料杯的侧边以及塑料衬里的纸杯牛奶容器。若连续焊接较薄的塑料片材、薄膜或涂层纸时，可采用滚缝焊。为了提高焊接效果，滚缝焊的扩大棒上应有一外形轮廓呈圆球状的喷嘴，喷嘴能在塑料薄膜上作相对移动；还可以把几根扩大棒装在一个滚动轮上。

3）连续焊接　热塑性纤维材料的超声波连续焊接在 1970 年被发明后，已得到特殊重视。连续焊接方法是将纤维夹在固定的扩大棒与转动的砧座之间，动力驱动砧座旋转来完成焊接。采用这种方法使焊接合成纤维比传统的熔合法速度快。

4）堆焊　金属件与塑料间的连接可采用超声波堆焊法完成。堆焊可用来连接收音机、录音机、电视机壳体以及汽车后灯罩等。

超声波焊接也可用于连接定向的聚酯薄膜。由于在焊接面上产生的温度不高，定向的聚酯分子排列受到的影响较小，焊接后，焊缝仍有较高的强度。因此超声波焊接在录音带和录像带的焊接中应用较广。

超声波焊接也可用于两种不同材料的焊接，如把塑料连接在布或纸上；也可把有相近的熔点和相容性的不同塑料焊在一起，如聚苯乙烯与 ABS 树脂、ABS 树脂与聚丙烯酸酯的连接。对热塑性塑料复合材料的超声波焊接，目前研究较多，如对聚醚醚酮与聚酰胺复合物、聚醚醚酮与碳纤维的复合材料的超声波焊接都已作了初步研究，可望用于航空航天工业。

此外，超声波焊接还用于镶嵌连接。使用最多的是把带螺纹的衬套嵌入仪表盘上，以及电气插头、电气零件和小型工具等。

由此可见，热塑性塑料的超声波焊接技术，已愈来愈受到人们的重视。

2.1.3　胶黏剂粘接

对于不能被溶剂溶解的热塑性塑料（如结晶性塑料）和热固性塑料，以及两种不同性能塑料间的连接，一般都用胶黏剂进行粘接。粘接非结构塑料件多采用热塑性塑料或橡胶为基料的胶黏剂。若粘接结构塑料件，则要采用热固性胶黏剂如环氧树脂、聚氨酯等。

当塑料与其他不同材料互相粘接时，由于它们的热胀系数差异，温度的变化会在接头界面处产生内应力，因此多选用弹性体为基料的胶黏剂。

2.1.4　几种常用热塑性塑料的粘接

（1）缩醛共聚物与均聚物

六氟丙酮倍半水合物溶剂，在室温下用于粘接缩醛与缩醛共聚物、缩醛-尼龙和缩醛-ABS 都能得到较大的粘接强度，是非常有效的溶剂粘接剂。试验结果表明，用上述溶剂粘接缩醛共聚物、缩醛-尼龙其粘接抗剪强度可达 5.86 MPa，而粘接缩醛-ABS 则可达 2.41 MPa。

对于缩醛均聚物因其模压表面有很高的耐溶剂性能，除非采用特殊表面粗化处理，否则无法用溶剂粘接。

用结构性胶黏剂环氧树脂、聚酯（异氰酸酯固化剂）和氰基丙烯酸酯粘接缩醛共聚物其黏接抗剪强度可达 4.1～5.5 MPa。用热塑性树脂或弹性体分散在溶剂中的单组分，室温固化体系的非结构性胶黏剂，粘接缩醛共聚物，通常不能承受重载荷或连续载荷，不能在温度高于 82℃下使用。用氯丁橡胶粘接经过砂过的缩醛表面其粘接抗剪强度为 2.24 MPa，未经砂过的表面为 2.1 MPa。

粘接缩醛均聚物以及缩醛均聚物分别与铝、钢、天然橡胶、氯丁橡胶等材料粘接，通常使用环氧、酚醛、改性环氧和以橡胶为基体的胶黏剂进行粘接。

（2）丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）

用溶剂粘接 ABS 时，应使溶剂很快干燥挥发，以防止吸收湿气。一般室温下（23℃）固化时间为 12～24 h，若在 55～70℃时间可以减少。粘接 ABS 的溶剂主要有甲乙酮、甲异丁酮、四氢呋喃、二氯甲烷等。如果有必要可在溶剂中加 25% 的 ABS 树脂。含 15% ABS 的甲乙酮溶液可用于粘接 ABS 管材接头配件。塑料管用的 ABS-PVC 转换连接接头可用四氢呋喃和环己酮或四氢呋喃和甲乙酮或四氢呋喃-环己酮-甲乙酮组成的混合溶剂进行粘接，在溶剂中加入不少于 10% 的 PVC。

用胶黏剂进行粘接时可用环氧、聚氨酯、第二代丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯、丁腈-酚醛等胶黏剂。

（3）纤维素塑料

纤维素塑料包括醋酸纤维素（CA）、醋酸丁酸纤维素（CAB）、硝酸纤维素（CN）、丙酸纤维素（CP）和乙基纤维素（CE）。这类塑料通常都采用溶剂粘接，只有在某些特殊情况下才用胶黏剂黏接。

1）醋酸纤维素（CA）　醋酸纤维素可以单独用丙酮、醋酸（甲）乙酯、甲乙酮、二氧环已烷、硝基甲烷、二丙酮醇、甲基溶纤剂（溶纤剂为乙二醇单乙基醚）等溶剂粘接。也可用混合溶剂丙酮（70 份）/乳酸乙酯（30 份），醋酸乙酯（30 份）/丙酮（40 份）/乳酸乙酯（30 份）进行粘接。若用作涂料型配方则可用醋酸纤维素（18 份）/丙酮（55



份）/甲基溶纤剂（20份）/甲基溶纤剂醋酸酯（7份）组成物。

醋酸纤维素也可用胶黏剂粘接，它包括聚异丁橡胶、氯丁橡胶、聚醋酸乙烯、乙烯-醋酸乙烯、聚丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯、聚氨酯、间苯二酚-甲醛等。

2）醋酸丁酸纤维素（CAB） 醋酸丁酸纤维素除了可用粘接醋酸纤维素的溶剂外，也可用二氯甲烷、环乙酮、氯仿、异丙醇、乳酸丁酯、二氯乙烷和醋酸丁酯等溶剂进行粘接。

下列混合溶剂不仅适合于CAB粘接也适合于CAB与CP间的粘接。例如丙酮（70份）/甲基溶纤剂醋酸酯（30份），醋酸丁酯（80份）/乳酸丁酯（20份），醋酸丁酯（50份）/丙酮（30份）/醋酸甲酯（20份）。

若用胶黏剂粘接，可选用的胶黏剂有聚异丁橡胶、氰基橡胶、氯丁橡胶、聚醋酸乙烯、氰基丙烯酸酯、间苯二酚-甲醛和改性丙烯酸酯等。

3）硝酸纤维素（CN） 硝酸纤维素塑料本身很容易用丙酮、醋酸酯（甲酯、乙酯和丁酯）、乳酸乙酯、二丙酮醇和甲乙酮等溶剂进行粘接。

也可用粘接醋酸丁酸纤维塑料的胶黏剂进行粘接。

4）丙酸纤维素（CP） 粘接丙酸纤维素用的溶剂与粘接醋酸纤维素用的溶剂相同。可用二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷、醋酸乙酯、硝基甲烷、环已酮和溶纤剂。也可用下列混合溶剂丙酮（70份）/甲基溶纤剂醋酸酯（30份），丙酮（70份）/醋酸甲酯（30份），醋酸丁酯（80份）/乳酸丁酯（20份）。用作涂层漆可用下列配方：丙酸纤维素（18份）/丙酮（55份）/甲基溶纤剂（20份）/甲基醋酸溶纤剂（7份）。

粘接醋酸纤维素塑料用的胶黏剂也可用于粘接丙酸纤维素塑料。

5）乙基纤维素（CE） 推荐粘接乙基纤维素塑料的单独溶剂有二氯乙烷、丁醇、醋酸乙酯。混合溶剂有甲苯（80或20份）/乙醇（20或80份），醋酸丁酯/甲苯/乙醇（等量），苯（67份）/甲醇（33份），甲苯（80份）/甲醇（20份），二甲苯（80份）/丁醇（20份），醋酸乙酯（60或80份）/乙醇（40或20份）

用本体纤维素塑料作粘接剂的配方为乙基纤维素（20份）/醋酸乙酯（80份）。

粘接乙基纤维素塑料用的胶黏剂有硝酸纤维素溶液（一般家庭使用）、环氧树脂、丁腈酚醛、合成橡胶、间苯二酚-甲醛、热塑性与热固性树脂的混合物等。

（4）尼龙（聚酰胺）

在室温下，通常用的溶剂是不能用来粘接尼龙，一般都用胶黏剂进行粘接。

下面介绍三种非常规溶剂用于对尼龙的粘接。

① 含水苯酚：含水10%～15%的苯酚溶液可用来粘接尼龙66本体。

② 间苯二酚：等量的间苯二酚和乙醇混合液。

③ 尼龙-氯化钙-乙醇溶液：10份尼龙，22.5份氯化钙和67.5份乙醇组成的溶液。

对于尼龙还可采用15%（质量分数）尼龙与85%（质量分数）甲酸混合液涂刷到被粘物两表面进行粘接。涂刷以后应晾置1 min使甲酸部分蒸发，并在表面留下一层发黏的膜，然后贴合，在0.69 MPa，室温或93℃下固化5 min。在较高温度下固化有利于提高粘接剥离强度。

粘接尼龙使用的胶黏剂有酚醛树脂、改性酚醛树脂、环氧及其改性环氧树脂、氰基丙烯酸酯、间苯二酚-甲醛、氯丁橡胶和聚氨酯。

（5）聚碳酸酯

采用溶剂粘接是聚碳酸酯常用的粘接方法。它可用单一溶剂、混合溶剂及聚碳酸酯和溶剂的混合物。使用的溶剂有二氯甲烷、四氯乙烷、二氯乙烷、1，1，2-三氯乙烷、甲基丙烯酸单体（与二氯甲烷一起使用）。

二氯甲烷极易挥发，最好在气温不高和小面积粘接范围内使用。在个别情况下可使用1%～5%聚碳酸酯的二氯甲烷溶液作胶黏剂。

二氯甲烷的挥发速率比二氯乙烷快6.7倍。单独用二氯甲烷和二氯乙烷粘接聚碳酸酯，在室温固化48 h其拉伸抗剪强度为31.0～44.8 MPa。若用二者的混合溶剂则其强度可达到62.1～69.0 MPa。若用传统的胶黏剂粘接其拉伸抗剪强度仅为2.41～20.0 MPa。由此可见用溶剂粘接聚碳酸酯比胶黏剂粘接优越。

用胶黏剂粘接聚碳酸酯可推荐环氧树脂、聚氨酯、有机硅树脂、氰基丙烯酸酯和热熔胶。用胶黏剂粘接时必须注意，最好用无溶剂的胶黏剂，它能得到较高的粘接强度，因为溶剂的存在易引起应力开裂。另外，聚碳酸酯零件和金属零件互粘时，因两者材料的热胀系数不同易产生应力，因此应采用室温固化的胶黏剂。无任何理由使固化温度超过聚碳酸酯的热变形温度（132℃）。

（6）聚苯乙烯

聚苯乙烯本体及聚苯乙烯与各种不同类材料的连接都可用溶剂粘接。但在选择溶剂时应根据接头连接装配所需时间及溶剂挥发速率来决定。溶剂挥发太快，导致很快固化，通常会使接头产生裂纹。最好采用快干溶剂配成的胶泥和慢干溶剂组成的混合物，能得到最高的粘接强度。等量的醋酸乙酯/甲苯混合液是一种最好的和常用的粘接聚苯乙烯的溶剂胶黏剂，若加入四氯乙烷可以降低可燃性，粘接强度可达到被粘材料的本体强度。对两个表面配合很差的零部件进行粘接时，在溶剂中可加入5%～15%质量分数的聚苯乙烯起到填补缝隙作用。表5.8-5列出了一些粘接聚苯乙烯的溶剂，粘接强度及产生裂纹情况。

表5.8-5 粘接聚苯乙烯使用的溶剂及性能

溶剂	沸点/℃	产生裂纹情况	剪切强度/MPa
快挥发型①			
二氯甲烷	40	会	12.4
醋酸乙酯	77.2	会	10.3
甲乙酮	79.4	会	11.0
二氯乙烷	83.3	轻微	12.4
三氯乙烷	86.1	轻微	12.4
中等挥发型			
甲苯	111	轻微	11.7
四氯乙烷	120.6	非常小	11.7
二甲苯	133～143	非常小	10.7
二乙苯	185	非常小	9.7
慢挥发型			
单戊烷基苯	202.2	非常小	9.0
乙基苯	257.2	非常小	9.0

① 挥发时间为20 s或少于20 s。

下面推荐的溶剂混合物可用来粘接聚苯乙烯塑料，并能获得透明的粘接接头。

1）沸点低于100℃的溶剂；

2）沸点在100～200℃之间的溶剂；



3）沸点大于200℃的高沸点溶剂；

4）溶解的聚苯乙烯（用于不透气和不透水密封时聚苯乙烯用量可达15%）。

一般来说，如果对光学透明性和力学性能没有严格要求，溶剂沸点在77～121℃范围就能提供满意的干燥时间、好的密封性能和高的粘接强度。

用胶黏剂粘接聚苯乙烯可推荐的胶黏剂有醋酸乙烯-氯乙烯共聚物，聚丙烯酸酯，聚氨酯，不饱和聚酯，环氧树脂，脲甲醛树脂，聚甲基丙烯酸甲酯，氰基丙烯酸酯以及橡胶为基体的胶黏剂。

（7）苯乙烯-丙烯腈（SAN）

粘接苯乙烯使用的溶剂也可用于SAN粘接，但也有一定的局限性。通常推荐粘接SAN的溶剂有丙酮、甲乙酮、四氢呋喃、二氯甲烷、二氯乙烷等。最有效的方法是把5%的SAN溶在甲乙酮溶剂中用作SAN的胶黏剂，SAN使用的其他胶黏剂有环氧树脂、氰基丙烯酸酯、氯丁橡胶、氰基橡胶及其他合成橡胶。

（8）聚砜

聚砜可以用氯代烃溶剂进行粘接。用5%的聚砜树脂的二氯甲烷溶液粘接聚砜本体塑料时，需要在3.45 MPa压力下加压5 min。粘接一个拼合表面接头时应尽量使用最少量溶剂，粘接精确制得的接头其粘接强度可以超过聚砜本身强度。聚砜也能与其他塑料进行溶剂粘接，但要选择对两者塑料都具有很好相容性的溶剂。

粘接聚砜用的胶黏剂有单组分氯丁胶黏剂，单组分或双组分环氧树脂胶黏剂，双组分聚氨酯。橡胶胶黏剂可用于聚砜与帆布的粘接，而聚氨酯可用于聚砜与聚乙烯的粘接。

（9）热塑性聚酯

热塑性聚酯系指聚对苯二甲酸乙二酯（PET）和聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）。这两种聚酯因结晶性较高，属耐溶剂塑料，不易用一般溶剂粘接。PET使用的溶剂有甲酚、氯苯酚、硝基苯等。PBT只能用六氟异丙醇或六氟丙酮倍半水合物，或两者溶剂混合物。粘接时将溶剂涂刷在PBT表面上，减压下干燥。

用胶黏剂粘接热塑性聚酯可推荐使用单组分或双组分聚氨酯，氰基丙烯酸酯，环氧树脂和硅橡胶。

（10）聚丙烯酸酯类

聚丙烯酸酯类塑料（如聚甲基丙烯酸甲酯），为了防止其粘接接头形成内应力而产生裂纹，用溶剂粘接前必须进行退火处理。通常丙烯酸酯类板材退火温度应低于材料的热变形温度5℃。对于薄的丙烯酸酯类部件而言，流动性较好的可在60℃加热2 h，而流动性差的则需要在77℃加热2 h。对于厚的部件则需要更长的退火处理时间。

用二氯甲烷和二氯甲烷（90份）/二丙酮醇（10份）混合溶剂粘接丙烯酸酯类塑料可获得中等粘接强度的接头。若用60份二氯甲烷，40份甲基丙烯酸甲酯单体和0.2份过氧化苯甲酰催化剂，并且混合适当的甲基丙烯酸酯聚合物作增稠剂而组成的胶黏剂，可获得很高的粘接强度。这种组成物具有下列特点：

1）能很快引发聚合、固化；

2）聚合物单体储存时间非常短（约1 h）；

3）粘接接头装备4 h内就可达到足够坚固的强度；

4）粘接接头的粘接强度和耐候性都优异。

若用胶黏剂粘接聚丙烯酸酯类塑料可推荐环氧树脂、第2代丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯等。用胶黏剂粘接聚甲基丙烯酸甲酯，其粘接性能无法与用溶剂或热焊接相比。

（11）聚氯乙烯

粘接聚氯乙烯（PVC）使用的溶剂有酮类（丙酮、甲乙酮、甲异丁酮）、醇类（甲醇、乙醇、异丙醇）和甲苯、二甲苯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、四氯乙烷、石油醚、氯代甲烷、醋酸乙酯、二氯苯等。

酮类和环氧丙烷（沸点35℃）作为溶剂可用来粘接PVC，它们容易浸蚀塑料。环氧丙烷也可以和高沸点酮类（如甲乙酮、甲异丁酮）混合使用。芳香族碳氢化物有时可用来加速PVC的软化作用。甲乙酮或甲异丁酮是粘接低分子量和中等分子量的PVC共聚物最好的溶剂。粘接PVC均聚物则要使用具有更强溶解能力的溶剂环己酮，或者加入5%的苯二甲酸二辛酯（DOP）以提高接头的柔韧性和减少内应力。有时在溶剂中加入醋酸以提高溶剂的浸蚀能力。

当用溶剂粘接平滑和硬PVC塑料表面时，最好的粘接方法是将两表面夹紧，然后从边缘滴入溶剂，通过毛细管作用使溶剂流入粘接界面达到粘接效果。

下面是用溶剂和非溶剂组成的混合溶剂粘接PVC的配方。

二氧环己烷	20份
甲醇	12份
甲乙酮	60份
DOP	3份
冰醋酸	2份
异佛尔酮	3份

对于粘接不平的接头表面，有时可在溶剂中溶解PVC的薄片或碎片，可提高溶液的黏度，改进粘接效果。

下面介绍的另一配方无论粘接软PVC还是硬PVC都能得到满意粘接效果。

中等分子量的PVC树脂	100份（质量分数22.4%）
四氢呋喃	100份
甲乙酮	200份
甲异丁酮	25份
苯二甲酸二辛酯（DOP）	20份
有机锡稳定剂	1.5份

用胶黏剂粘接PVC时，通常推荐聚氨脂、氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯-聚异氰酸酯、聚醋酸乙烯、聚异丁橡胶。用胶黏剂粘接PVC时，要注意PVC塑料中的增塑剂迁移至胶黏剂的粘接界面，导致粘接强度降低。因此在选择胶黏剂时必须对胶黏剂与增塑剂的相容性进行试验。因为对一种增塑剂相容性好，不一定对另一种增塑剂相容性也好。应该选择两者相容性好的胶黏剂。

2.2 热固性塑料的粘接

热固性塑料大多不溶于溶剂，不能用溶剂进行粘接。通常使用胶黏剂粘接。

1）邻苯二甲酸二丙烯酯（DAP）　用于粘接DAP塑料的胶黏剂有脲醛树脂、环氧-聚酰胺、氯丁橡胶、酚醛-丁腈、丁苯橡胶、酚醛-聚乙烯醇缩丁醛、聚硫橡胶、聚酯、聚氨酯等。

2）环氧树脂　用于粘接环氧树脂塑料的胶黏剂有改性丙烯酸酯、环氧树脂、聚酯、间苯二酚-甲醛、呋喃树脂、酚醛树脂、聚乙烯醇缩甲醛-酚醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛、丁腈橡胶、聚异丁烯橡胶、聚氨酯橡胶、三聚氰胺甲醛、环氧-酚醛和氰基丙烯酸酯等。

粘接环氧树脂塑料最好先用底涂处理。若用酚醛丁腈树脂粘接，在一定压力下，于149℃固化可获得很好的粘接强度，大多数橡胶型胶黏剂在较低温度下有好的粘接效果。

3）三聚氰胺甲醛　粘接三聚氰胺甲醛塑料用的胶黏剂可推荐环氧树脂、酚醛-聚乙烯醇缩丁醛、环氧-酚醛、氰基-酚醛、聚氨酯、氯丁橡胶、丁腈橡胶、氰基丙烯酸酯、间苯二酚-聚乙烯醇缩丁醛、呋喃、脲甲醛树脂等。

4）酚醛　粘接酚醛塑料可推荐的胶黏剂有氯丁橡胶、



聚氨酯弹性体、环氧树脂和改性环氧树脂、酚醛-聚乙烯醇缩丁醛、酚醛-丁腈、聚酯、氰基丙烯酸酯、间苯二酚-甲醛、酚醛树脂、丙烯酸酯和改性丙烯酸酯、PVC和脲醛树脂。基中酚醛树脂胶黏剂能获得好的粘接效果，但它需要高温固化，其耐水性比间苯二酚为基体的胶黏剂要低。

5）聚酯（热固性聚酯）　推荐用氯丁橡胶、酚醛丁腈弹性体、环氧树脂、环氧-聚酰胺、环氧酚醛、酚醛树脂、聚酯、改性丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯、苯酚-聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、丁基橡胶、聚异丁烯橡胶和聚甲基丙烯酸甲酯。

6）聚氨酯　粘接聚氨酯塑料首选使用弹性体胶黏剂，特别是聚氨酯弹性体。其他适合的胶黏剂有环氧树脂、改性环氧树脂、聚酰胺-环氧树脂、氯丁橡胶、间苯二酚-甲醛树脂等。后者胶黏剂虽然能提供好的粘接性能，但多少有点显脆性，在相当低的负荷下能产生破坏。

7）硅树脂　通常采用有机硅胶黏剂、硅橡胶或硅树脂。在粘接前最好使用底涂剂。

8）脲醛树脂　粘接脲醛塑料通常采用环氧树脂、丁腈-酚醛、酚醛树脂、脲醛、间苯二酚-甲醛、呋喃、聚酯、丁腈橡胶、氯丁橡胶、氰基丙烯酸酯、酚醛-聚乙烯醇缩丁醛等。

2.3　增强塑料及复合材料的粘接

通常使用对增强塑料中的树脂具有很好粘接性能的胶黏剂，用来粘接增强塑料或复合材料。对于用热塑性树脂制成的增强塑料，不管其自身粘接或与其他热塑性塑料间的粘接都可用相应的溶剂粘接。但对于热固性增强塑料则只能用2.2节介绍的粘接热固性塑料用的胶黏剂进行粘接。

2.4　泡沫塑料的粘接

用溶剂胶粘接热塑性结构泡沫塑料比用胶黏剂的好。但应注意有些溶剂胶黏剂和含溶剂的压敏胶能破坏热塑性泡沫结构。水基型的丁苯橡胶、聚醋酸乙烯和氯丁橡胶也经常用来粘接泡沫塑料。对于聚乙烯泡沫塑料因其惰性结构，很难用溶剂胶黏剂粘接。

下面推荐几种粘接泡沫塑料用的胶黏剂。

（1）热塑性泡沫塑料用的胶黏剂

1）对苯亚基氧化物为基础树脂的泡沫塑料：环氧树脂、聚异氰酸酯、聚乙烯醇缩丁醛、丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚氨酯橡胶、聚偏二氯乙烯。

2）对聚乙烯泡沫塑料：丁腈橡胶、聚异丁二烯橡胶、柔性环氧树脂、丁腈酚醛和乳液型胶黏剂。

3）对聚苯乙烯泡沫：芳香族溶剂胶黏剂（甲苯等）能使泡沫晶格壁破环，因此最好使用100%固体胶黏剂或以水基为溶剂的丁苯橡胶或聚醋酸乙烯胶黏剂，其他使用的胶黏剂有脲醛树脂、环氧树脂、聚酯-异氰酸酯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物和再生胶。

下面推荐几类较满意粘接聚苯乙烯泡沫塑料的胶黏剂。

① 乳液型胶黏剂　特别适合于聚苯乙烯泡沫和多孔表面的粘接。

② 接触胶黏剂　具有最大的初始粘接强度，无论水基型还是溶剂型胶黏剂都需要辅助加热设备，促使干燥。溶剂型胶黏剂更适合于泡沫材料与金属、烤瓷和涂漆表面的粘接。

③ 压敏胶黏剂　无论是水基还是溶剂型压敏胶黏剂对所有被粘物都能粘接。但不能使用在需要长时间承载应力和耐高热的粘接接头。

④ 100%固体胶黏剂　系指双组分环氧胶黏剂和聚氨酯胶黏剂，所粘接的泡沫材料具有很好的耐热和耐环境能力。

4）聚氯乙烯泡沫　推荐的胶黏剂有环氧树脂、聚酯-异氰酸酯、不饱和聚酯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚醋酸乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丁腈橡胶-酚醛树脂、氯丁橡胶、聚异丁橡胶、聚氨酯橡胶等。要注意聚氯乙烯中增塑剂的迁移问题。

5）聚碳酸酯泡沫　可选择聚氨酯、环氧树脂和以橡胶为基料的胶黏剂。

6）热塑性聚酯泡沫　可用聚氨酯和环氧树脂胶黏剂粘接。

（2）热固性泡沫塑料用的胶黏剂

1）环氧树脂泡沫（包括复合泡沫）　可用单组分热固化环氧树脂胶黏剂粘接。

2）酚醛泡沫　推荐的胶黏剂有环氧树脂、聚酯-异氰酸酯、聚醋酸乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚乙烯醇缩甲醛-酚醛、丁腈橡胶、丁腈-酚醛、氯丁橡胶、聚氨酯橡胶、丁基橡胶、三聚氰胺-甲醛、氯丁-酚醛等。

3）聚氨酯泡沫　使用的胶黏剂有环氧树脂、聚酯、聚丙烯酸酯、丁腈橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、三聚氰胺-甲醛、间苯二酚-甲醛和乳液型聚氨酯橡胶。

通常柔性聚氨酯泡沫使用柔性胶黏剂。

4）有机硅泡沫　采用硅橡胶胶黏剂粘接。

5）脲醛泡沫　用脲甲醛、间苯二酚-甲醛胶黏剂粘接。

3　橡胶（弹性体）粘接

1）硫化橡胶的粘接　硫化橡胶的自身或与其他材料的非结构要求的粘接，常用类似于弹性体单体制成的压敏胶黏剂进行粘接。另外推荐的其他胶黏剂有天然橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、聚氨酯橡胶及丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯、聚酯-异氰酸酯、间苯二酚-甲醛、硅树脂、环氧树脂、氯丁-酚醛、丁腈-酚醛、聚乙烯醇缩甲醛-酚醛及柔性的环氧-聚酰胺。其中特别推荐氯丁橡胶和丁腈橡胶，因为用于粘接橡胶具有优异的粘接性能。

2）未硫化橡胶的粘接　对未硫化弹性体与金属或其他被粘物粘接时，采用合适的可晾干或加热干燥的底胶涂于金属等被粘物上，干燥后贴上未硫化橡胶进行模压硫化。常用的弹性体，如丁腈、氯丁、丁基、丁苯、天然橡胶、聚氨酯等都可用这种方法黏合。常用异氰酸酯胶黏剂作底胶，通常为二苯基甲烷二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯等与氯化或氯丁橡胶、或二者的混合物配成。异氰酸酯能与含氨、羟基、活性氢的物质及微量水分反应并缩聚成大分子，与金属等表面产生牢固的黏合作用，未反应完的异氰酯基又能与含氯橡胶或其他极性橡胶的活性氢反应。由于氯化或氯丁橡胶既可与异氰酸酯反应，又可与极性和非极性橡胶硫化，因此含氯橡胶的异氰酸酯底胶适用于各种未硫化橡胶与其他被粘物的粘接。

4　木材的粘接

用于粘接木材的胶黏剂有动物皮胶、淀粉胶、酪蛋白胶、血胶、鱼胶和合成树脂胶黏剂。

合成树脂胶黏剂主要有脲醛、酚醛、三聚氰胺-甲醛、间苯二酚-甲醛、聚醋酸乙烯酯（乳胶）。

脲醛胶可以室温或加热固化，但不耐沸水，耐久性也较差。酚醛胶要加热固化，但具有较好的耐热和耐候性。间苯二酚-甲醛胶可在室温下固化，并有酚醛胶的特点，但价格较高。聚醋酸乙烯乳液胶是一种快干胶，常用于家具装备，其耐潮湿和高温环境性能较差。为了发挥各种胶黏剂特点，常用三聚氰胺-甲醛改性脲醛胶用于制造胶合层压板和饰面层板。

在解决金属与木材的粘接时，也可用环氧树脂胶黏剂。



5　玻璃和陶瓷粘接

粘接玻璃用的胶黏剂通常都是透明和热固性树脂。为了适合户外使用，往往还要求胶黏剂具有耐水和耐候性能。推荐的胶黏剂有聚乙烯醇缩丁醛、苯酚缩丁醛、丁腈酚醛、氯丁橡胶、聚硫醚、有机硅树脂、聚醋酸乙烯和环氧树脂。应当注意，玻璃和陶瓷是无孔隙材料，选用的胶黏剂应该属低挥发性。环氧树脂胶黏剂是100%固体材料，很适合粘接玻璃和陶瓷材料。第2代丙烯酸酯适合于玻璃和陶瓷对热塑性塑料的粘接。

当要粘接大面积的被粘物或者膨胀系数有很大差别的零部件时。最好使用聚硫醚胶黏剂，因为它具有很大的延伸率。

用于粘接光学玻璃透镜用的胶黏剂，通常有聚苯乙烯改性聚酯，或以聚苯乙烯为基料的胶黏剂，也可用光学透明环氧胶等。

编写：朱如瑾（四川大学）



第 9 章　粘接质量与测试

1　破坏性检测方法

破坏性测试接头的粘接强度是目前判断一个接头是否可靠适用的唯一方法。从各式各样接头形式和胶层承受力分析，主要有剪切、拉伸、剥离和劈裂等几种类型力的测定。我国的测试标准（GB）还不是很完善，现主要介绍已颁布的标准测试方法，如有需要可进一步参阅国外的有关标准。

1.1　拉伸抗剪强度的测定

1.1.1　金属与金属粘接抗剪强度的测试

金属对金属拉伸抗剪强度的测试执行 GB 7124—86 标准。

(1) 原理

试样为单搭接结构，在试样的搭接面上施加纵向拉伸剪切力，测定试样能承受的最大负荷。搭接面上的平均剪应力为胶黏剂的金属对金属搭接的拉伸抗剪强度。

(2) 装置

1) 试验机　使用的试验机应使试样的破坏负荷在满标负荷的 15%～85%之间。试验机的力值示值误差不应大于 1%。试验机应配备一副自动调心的试样夹持器，使力线与试样中心线保持一致。试验机应保证试样夹持器的移动速度在（5±1）$mm\cdot min^{-1}$保持稳定。

2) 量具　测量试样搭接面长度和宽度的量具精度不低于 0.05 mm。

3) 夹具　胶接试样的夹具应能保证胶接的试样符合要求。在保证金属片不破坏的情况下，试样与试样夹持器也可用销、孔连接的方法。但不能用于仲裁试验。

(3) 试样

1) 除非另有规定，试样应符合图 5.9-1 的形状和尺寸。标准试样的搭接长度是（12.5±0.5）mm，金属片的厚度是（2.0±0.1）mm（ISO4587 规定的厚度为 1.6 mm±0.1 mm），试样的搭接长度或金属片的厚度不同对试验结果会有影响。

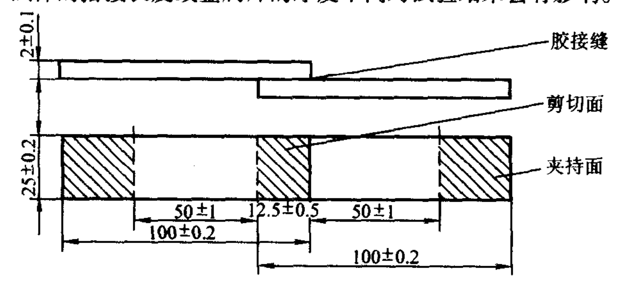


图 5.9-1　试样形状和尺寸（mm）

2) 建议使用 LY12－CZ 铝合金、1Cr18Ni9Ti 不锈钢、45 碳钢、T2 铜等金属材料。

3) 常规试验，试样数量不应少于 5 个。仲裁试验试样数量不应少于 10 个。

对于高强度胶黏剂，测试时如出现金属材料屈服或破坏的情况，则可适当增加金属片厚度或减少搭接长度。两者中选择前者较好。

测试时金属片所受的应力不要超过其屈服强度 σ_s，金属片的厚度 t 可按下式计算：

$$t=(L\tau)/\sigma_s$$

式中，t 为金属片厚度，mm；L 为试样搭接长度，mm；τ 为胶黏剂拉伸抗剪强度，MPa；σ_s 为金属材料屈服强度，MPa。

(4) 试样制备

1) 试样可用不带槽（图 5.9-2）或带槽的（图 5.9-3）的平板制备，也可单片制备。

2) 胶接用的金属片表面应平整，不应有弯曲、翘曲、歪斜等变形。金属片应无毛刺，边缘保持直角。

3) 胶接时，金属片的表面处理、胶黏剂的配比、涂胶量、涂胶次数、晾置时间等胶接工艺以及胶黏剂的固化温度、压力、时间等均按胶黏剂的使用要求进行。

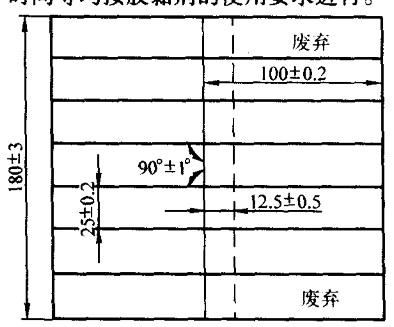


图 5.9-2　标准试板

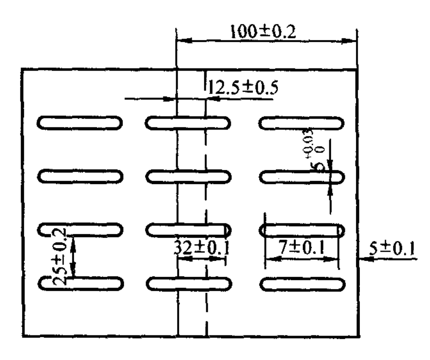


图 5.9-3　可选试板（mm）

4) 制备试样都应使用夹具，以保证试样正确地搭接和精确地定位。

5) 切割已胶接的平板时，要防止试样过热，应尽量避免损伤胶接缝。

(5) 试验条件

除非另有规定，试样的停放时间和试验环境应符合下列要求。

1) 试样制备后到试验的最短时间为 16 h，最长时间为 1 个月。

2) 试验应在温度为（23±2)℃的环境中进行。仲裁试验或对温度、湿度敏感的胶黏剂应在温度为（23±2)℃、相对湿度为 45%～55%的环境中进行。

3) 对仅有温度要求的测试，测试前试样在试验温度下停放时间不应少于 0.5 h；对有温度、湿度要求的测试，测试前试样在试验环境下的停放时间一般不应少于 16 h。

(6) 试验步骤

1) 用量具测量试样搭接面的长度和宽度，精确到 0.05 mm。

2) 把试样对称地夹在上下夹持器中，夹持处至搭接端的距离为（50±1）mm。



3）开动试验机，在（5±1）mm·min^{-1}内，以稳定速度加载。记录试样剪切破坏的最大负荷，记录胶接破坏的类型（内聚破坏、粘附破坏、金属破坏）。

（7）试验结果

1）对金属搭接的胶黏剂拉伸剪切强度按下式计算：

$$\tau = P/(BL)$$

式中，τ 为胶黏剂拉伸剪切强度，MPa；P 为试样剪切破坏的最大负荷，N；B 为试样搭接面宽度，mm；L 为试样搭接面长度，mm。

2）试验结果以剪切强度的算术平均值、最高值、最低值表示。取3位有效数字。

1.1.2 非金属与金属粘接剪切强度的测定

非金属材料如橡胶、玻璃等与金属粘接的剪切强度测定，可采用在两片金属之间粘接非金属材料的方法。现以橡胶与金属粘接剪切强度的测定为例。

橡胶的厚度为（2.0±0.3）mm，宽度为$20.0_{-0.1}^{0}$mm，长度为（15±0.5）mm，金属板的规格为70 mm×20 mm×2 mm，搭接长度为15 mm，粘接后的剪切试件见图5.9-4。

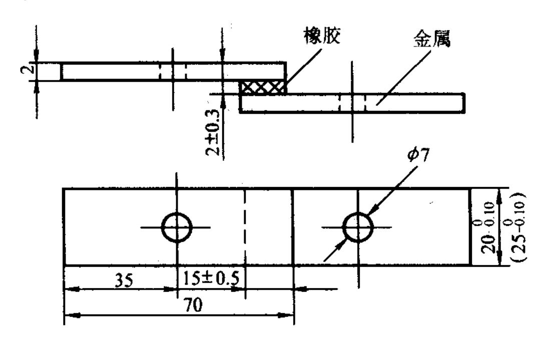


图5.9-4 橡胶与金属粘接的剪切试件（mm）

橡胶与金属粘接面的错位不应大于0.2 mm。测试时应使试件中心线与试验机的施力轴线相一致，以（50±5）mm·min^{-1}加载速率拉伸剪切，记录破坏时的最大负荷，按下式计算剪切强度：

$$\tau = F/(BL)$$

式中，τ 为橡胶与金属胶粘的剪切强度，MPa；F 为破坏负荷，N；B 为试件粘接面宽度，m；L 为试件粘接面长度，m。

该件不应少于5个，经取舍后不得少于原数的60%，取算术平均值，允许偏差为±15%。

1.1.3 非金属材料粘接剪切强度的测定

可仿效金属与金属粘接剪切强度测定方法进行。代表同一试验的试件不得少于原试验数量的60%，取算术平均值，有效数字保留3位。每一试件测得的数值，与平均值的偏差不得超过±5%。

测定高低温的剪切强度，需将试件置于加热或冷却装置中，并在所要求的温度下保持30～45 min，然后施力拉伸。

1.2 抗拉强度的测定方法

1.2.1 金属粘接抗拉强度的测定

测定金属粘接抗拉强度的最常用试件如图5.9-5所示。

试件两圆柱体的直径应一致，同轴度为±0.1 mm，两粘接平面平行度为±0.2 mm，加工粗糙度为5.0 μm，试件粘接按工艺要求进行，为确保胶层厚度一致可将 ϕ0.1×（2～3）mm左右的铜丝在叠合前放入胶层内，以专用装置（见图5.9-6）定位固化。

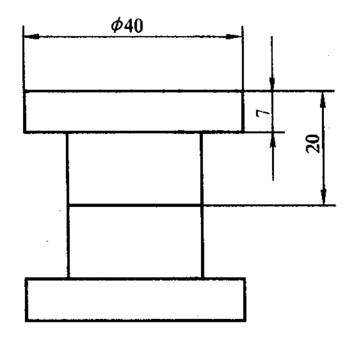


图5.9-5 抗拉强度测定试件（mm）

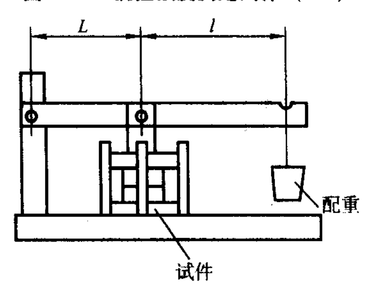


图5.9-6 抗拉强度试件粘接加压装置（mm）

测定前从胶层两旁测量圆柱体的直径 d（精确到 1×10^{-6} m）。测定时将试件装于拉力试验机的夹具上，调整施力中心线，使其与试件轴线相一致，以10～20 mm·min^{-1}的加载速率拉伸，拉断时记录破坏负荷，按下式计算抗拉强度：

$$\sigma = F/A$$

式中，σ 为抗拉强度，MPa；F 为试件破坏时的负荷，N；A 为试件粘接面积，m^2。

$$A = \pi d^2/4 \text{（精确到 } 1\times10^{-6}\text{m}^2\text{）}$$

每组粘接试件不得少于5个，按允许偏差±15%取算术平均值，保留3位有效数字。如果需要测定高低温时的抗拉强度，应将试件和夹具一起放入加热或冷却装置内，在要求温度下保持45～60 min，然后再进行测试。

1.2.2 非金属与金属粘接抗拉强度的测定

非金属与金属粘接抗拉强度的测定，采用两金属间夹一层非金属的方法。下面具体介绍一下橡胶与金属粘接扯离强度的测定方法。

橡胶厚度为（2±0.3）mm，粘接后的试件尺寸如图5.9-7所示。

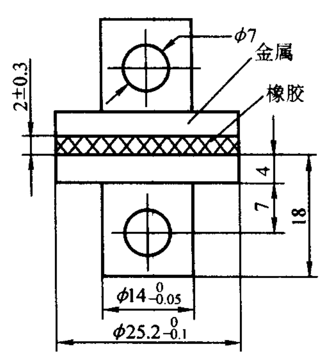


图5.9-7 橡胶与金属粘接抗拉（扯离）强度的测定试件（mm）

试件按工艺条件要求粘接，粘接面错位不应大于0.2 mm。测试时将试件装在夹具上，调整位置使施力方向与粘接面垂直，以（50±5）mm·min^{-1}的加载速率拉伸，记录破坏时的最大负荷，按下式计算扯离强度：

$$\sigma_c = F/A$$

式中，σ_c 为橡胶与金属粘接的扯离强度，MPa；F 为破坏负

荷，N；A 粘接面积，$A=\pi d^2/4$。

试件不得少于5个，经取舍后不应少于原数量的60%，取其算术平均值，允许偏差为±10%。

1.3 劈裂强度的测定方法

胶黏剂劈裂强度的测试方法执行GB 7749—87标准。本标准规定了在室温下测定胶黏剂的金属对金属胶接的劈裂强度试验方法，适用于规定条件下制备、测试的标准试样。

劈裂强度——在规定的劈裂试验条件下，试样产生分离时单位胶接宽度所需的拉伸载荷，单位 $kN \cdot m^{-1}$。

接触破坏——胶接面因不平、压力分布不均匀等原因，未能形成完整的胶接缝而引起的破坏。

(1) 原理

试样为对接结构。在试样的胶接面边缘施加与胶接面垂直的拉力，测定试样被分离时所承受的最大载荷。每单位胶接宽度所需的分离力为胶黏剂的劈裂强度。

(2) 装置

1) 试验机　使用的试验机应使试样的破坏载荷在满标负荷的15%～85%之间，试验机力值的示值误差应不大于1%。

试验机应配备一副自动调心的试样夹持器，加载时使力线与试样的胶接面垂直。

试验机应保证试样夹持器的移动速度在 $(5\pm1)\ mm \cdot min^{-1}$ 内保持稳定。

2) 夹具　胶接试样的夹具应保证胶接后的试样符合要求。

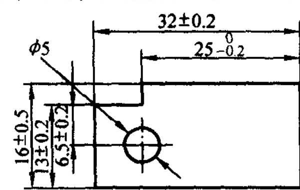
(3) 试样

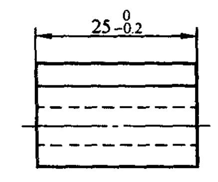
1) 胶接标准试样的金属块形状和尺寸如图5.9-8所示。金属块的胶接面应平整，不应有弯曲、歪斜等变形。胶接面应无毛口，边缘保持直角。

2) 推荐采用LY12-CZ铝合金、45碳钢、H62黄铜等金属材料。

3) 常规试验，试样数量应不少于5个。仲裁试验，试样数量应不少于10个。

4) 金属块可以重复使用，但胶接面上的胶层要完全清除，胶接面需重新处理。必要时胶接面应作修整。





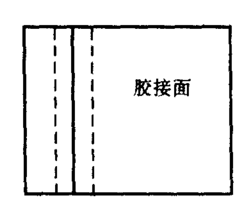


图5.9-8　金属块（mm）

(4) 试样制备

1) 胶接试样应使用适宜的夹具，以保证金属块精确地定位和正确地胶接。

2) 胶接时胶接面的处理、胶接工艺、固化条件等均应按胶黏剂的使用要求进行。

(5) 试验条件

除另有规定外，试样的停放时间和试验环境应符合下列要求。

1) 试样制备后到试验的最短时间为16 h，最长时间为1个月。

2) 试验应在温度为 (23±2)℃的环境中进行，仲裁试验或对温度、湿度敏感的胶黏剂应在温度为 (23±2)℃、相对湿度为45%～55%的环境中进行。

3) 对仅有试验环境温度要求的测试，测试前试样在试验环境温度下的停放时间应不少于0.5 h；对有试验环境温度和相对湿度要求的测试，测试前试样在试验环境下的停放时间应不少于16 h。

(6) 试验步骤

1) 把试样装入试验机的上、下夹持器中，如图5.9-9所示。

2) 开动试验机，使夹持器以 $(5\pm1)\ mm \cdot min^{-1}$ 的移动速度对试样加载。记录试样劈裂破坏的最大载荷及胶接破坏的类型（内聚破坏、粘附破坏、接触破坏）和百分率。

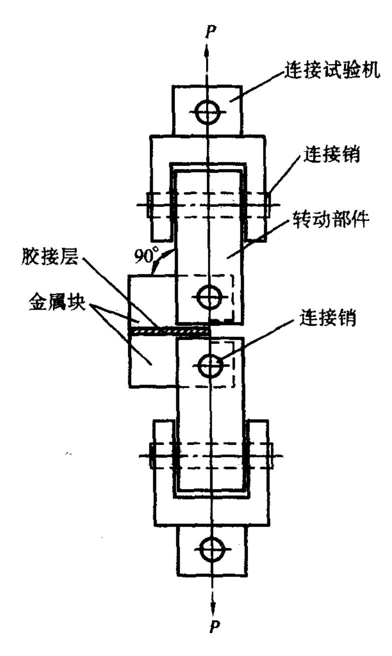


图5.9-9　试样夹持装置

(7) 试验结果

1) 胶黏剂的劈裂强度按下式计算：

$$C_a = P/B$$

式中，C_a 为胶黏剂劈裂强度，kN/m；P 为试样劈裂破坏的最大载荷，kN；B 为试样胶接宽度，0.025 m。

2) 试验结果以劈裂强度的算术平均值、最高值、最低值表示。取3位有效数字。

1.4 剥离强度的测定方法

1.4.1 挠性材料对刚性材料剥离强度的测定

执行GB/T 2790—1995标准。本标准规定了挠性材料与刚性材料黏合的胶接试样的180°剥离试验的装置、试样制备、试验步骤和结果处理。本标准适用于测定由两种被粘材料（一种是挠性材料，另一种是刚性材料）组成的胶接试样在规定条件下胶黏剂抗180°剥离性能。

(1) 原理

两块被粘材料用胶黏剂制备成胶接试样。然后将胶接试样以规定的速率从胶接的开口处剥开，两块被粘物沿着被粘面长度的方向逐渐分离。通过挠性被粘物所施加的剥离力基本上平行于胶接面。

(2) 装置



1）拉伸试验装置具有适宜的负荷范围，夹头能以恒定的速率分离并施加拉伸力的装置，该装置应配备有力的测量系统和指示记录系统。力的示值误差不超过 2%。整个装置的响应时间应足够短，以不影响测量的准确性为宜，即当胶接试样被破坏时，所施加的力能被测量到。试样的破坏负荷应处于满标负荷的 10% ~ 80%之间。

2）夹头　夹头之一能牢固地夹住刚性被粘物，并使胶接面平行于所施加的力。另一个夹头如图 5.9-10 所示，能固定住挠性被粘物［见 3（1）b］，此夹头是自校准型的，因此施加的力平行于胶接面，并与拉伸试验装置的传感器相连。

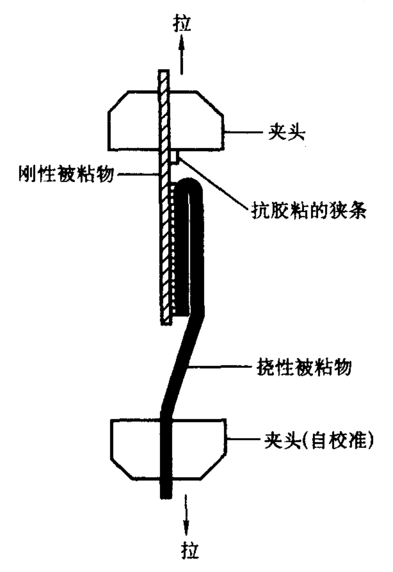


图 5.9-10　挠性材料与刚性材料黏合的胶接试样的 180°剥离试验示意图

（3）试样

1）被粘材料　被粘材料的厚度要以能经受住所预计的拉伸力为宜，其尺寸要精确地测量。

被粘试片的厚度由胶黏剂供需方约定，推荐被粘试片的厚度是：金属 1.5 mm；塑料 1.5 mm；木材 3 mm；硫化胶 2 mm。挠性被粘试片的厚度与类型对试验结果影响较大必须加以记录，当被粘试片厚度大于 1 mm 时，厚度测量精确到 0.1 mm；当被粘试片厚度小于 1 mm 时，厚度测量精确到 0.01 mm。

① 刚性被粘试片　刚性被粘试片宽为 25.0 mm ± 0.5 mm，除非另有规定，长为 200 mm 以上的长条。

② 挠性被粘试片　挠性被粘材料能弯曲 180°而无严重的不可回复的变形。除非另有规定，挠性被粘试片的长度不小于 350 mm。它的宽度为：边缘不磨损材料与刚性被粘试片的宽度相同；边缘易磨损材料，如棉帆布，试片两边比刚性被粘试片各宽 5 mm。

挠性被粘试片在制作时可能引起困难，并且由于试样制作和试验期间的挠曲或摆动破损使试验结果的偏差增大。将挠性被粘试片设计成比刚性被粘试片两边各宽 5 mm 可以降低上述效应。

2）试样制备　按胶黏剂的产品说明书进行试样的表面处理和使用胶黏剂。在每块被粘试片的整个宽度上涂胶，涂胶长度为150 mm。

得到边缘清晰的粘接面的适宜方法是在被粘材料将被分离的一端放一片薄条状材料（防粘带），使不需黏合的部分试片不被胶黏剂粘住。

按胶黏剂制造者推荐的方法胶接被粘试片并使胶黏剂固化。

制备试样如需加压，应在整个胶接面上施加均匀的压力，推荐施加压力可达 1 MPa。最好配备有定时撤压装置。为了在整个胶接面上得到均匀的压力分布，压机平板应是平行的。如做不到，就应当在压机平板上覆盖一块有弹性的垫片，此垫片厚度约为 10 mm，硬度（邵氏 A）约为 45，此时建议施加压力可达 0.7 MPa。

试样制备的另一方法是将两块尺寸适宜的板材胶接成扩大试样件，然后再将试样从扩大试样件上切下。切下时应尽可能减少切削热及机械力对胶接缝的影响。必须去除扩大试样件上平行于试样长边的最外面的 12 mm 宽的狭条部分。

测定试样胶黏剂层的平均厚度。

3）试样的数目　每个批号试样的数目不少于 5 个。

（4）状态调节和试验环境

试样应在 GB 2918 中规定的标准环境中进行状态调节和试验。试样进行状态调节的时间不少于 2 h。

（5）试验步骤

将挠性被粘试片的未胶接的一端弯曲 180°，将刚性被粘试片夹紧在固定的夹头上，而将挠性试片夹紧在另一夹头上。注意使夹头间试样准确定位，以保证所施加的拉力均匀地分布在试样的宽度上（见图 5.9-10）。开动机器，使上下夹头以恒定的速率分离。

夹头的分离速率为（100 ± 10）$mm \cdot min^{-1}$。采用其他速率由胶黏剂供需双方约定。

记下夹头的分离速率和当夹头分离运行时所受到的力，最好是自动记录。继续试验，直到至少有 125 mm 的胶接长度被剥离。注意胶接破坏的类型，即粘附破坏、内聚破坏或被粘物破坏。

在剥离过程中，剥开的挠性部分有时会在胶接部分上蹭过去，为了减少摩擦，可使用适当的润滑剂，如甘油或肥皂水，只要它不影响被粘物。

（6）试验结果处理

对于每个试样，从剥离力和剥离长度的关系曲线上测定平均剥离力，以 N 为单位。计算剥离力的剥离长度至少要 100 mm，但不包括最初的 25 mm，可以用划一条估计的等高线（见图 5.9-11）或用测面积法来得到平均剥离力。如果需要更准确的结果，还可以使用其他适当的方法。

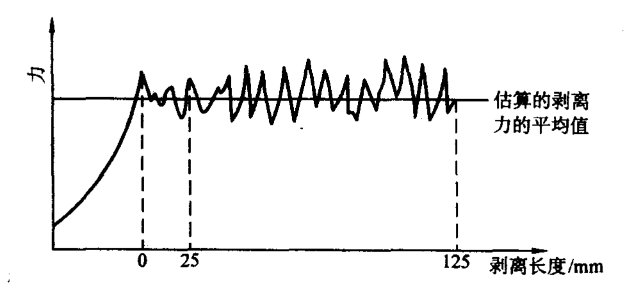


图 5.9-11　典型的剥离力曲线（Ⅰ）

记录下在这至少 100 mm 剥离长度内的剥离力的最大值和最小值，计算相应的剥离强度值。

$$\sigma_{180°} = F/B$$

式中，$\sigma_{180°}$为 80°剥离强度，$kN \cdot m^{-1}$；F 为剥离力，N；B 为试样宽度，mm。

计算所有试验试样的平均剥离强度、最小剥离强度和最大剥离强度，以及它们的算术平均值。

如有需要，发生在所规定的剥离长度以外的最初的峰值，可以单独记录下来，以后在试验报告上指出，但不能列入求平均值的过程中。



1.4.2 胶黏剂T型剥离强度的测定

执行GB/T 2791—1995标准，本标准规定了挠性材料与挠性材料黏合的胶接试样T剥离试验装置、试样制备、试验步骤和试验结果的处理。本标准适用于测定由两种相同或不同挠性材料组成的胶接试样在规定条件下的胶黏剂的抗T剥离性能。

(1) 原理

挠性材料对挠性材料胶接的T剥离试验是在试样的未胶端施加剥离力，使试样沿着胶接线产生剥离，所施加的力与胶接线之间角度可不必控制。

(2) 装置

1) 拉伸试验装置具有适宜的负荷范围，是夹头能以恒定的速率分离并施加拉伸力的装置。该装置应配备有力的测量系统和指示记录系统。力的示值误差不超过2%，整个装置的响应时间应足够短，以不影响测量的准确性为宜，即当胶接试样破坏时，所施加的力能被测量到。试样的破坏负荷应处于满标负荷的10%～80%之间。

2) 夹头　夹头能牢固地夹住试样，见图5.9-12 (b)。

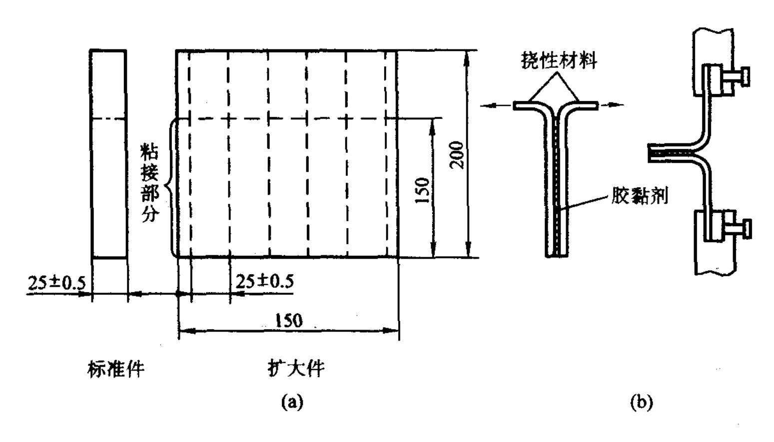


图5.9-12　挠性材料与挠性材料粘接件T剥离试验（mm）

(3) 试样

1) 被粘材料　挠性材料的厚度要以能承受预计的拉伸力为宜，厚度要均匀，不超过3 mm，并能承受剥离弯曲角度而不产生裂缝。其尺寸要精确地测量并写人试验报告。

除另有规定外，试样尺寸：长200 mm，宽25 mm±0.5 mm，见图5.9-12 (a)。

2) 试样制备　按胶黏剂的产品说明书进行试样的表面处理和使用胶黏剂。在每块被粘试片的整个宽度上涂胶，涂胶长度为150 mm。

得到边缘清晰的粘接面的适宜方法是在被粘材料将被分离的一端放一片薄条状材料（防粘带），使不需黏合的部分试片不被胶黏剂粘住。

按胶黏剂制造者推荐的方法胶接被粘试片并使胶黏剂固化。

制备试样如需加压，应在整个胶接面上施加均匀的压力，推荐施加压力可达1 MPa。最好配备有定时撤压装置。为了在整个胶接面上得到均匀的压力分布，压机平板应是平行的。如做不到就应当在压机平板上盖一块有弹性的垫片。垫片厚度为10 mm，硬度（邵氏A）约为45，此时建议施加压力可达0.7 MPa。

试样制备的另一方法是将两块尺寸适宜的板材胶接成扩大试样件，然后将试样从扩大试样件上切下，切下时应尽可能减少切削热及机械力对胶接缝的影响，必须去除扩大试样件上平行于试样长边的最外面12 mm宽的狭条部分。

测定试样胶黏剂层的平均厚度。

3) 试样的数目　每个批号试样的数目不少于5个。

(4) 状态调节和试验环境

试样应在GB 2918中规定的标准环境中进行状态调节和试验。试样进行状态调节的时间不应少于2 h。

(5) 试验步骤

将挠性试片未胶接一端分开按图5.9-12b所示对称地夹在上下夹持器中。夹持部位不能滑移，以保证所施加的拉力均匀地分布在试样的宽度上。开动试验机，使上下夹持器以(100±10) mm/min的速率分离。

试样剥离长度至少要有125 mm，记录装置同时绘出剥离负荷曲线。并注意破坏的形式，即粘附破坏、内聚破坏或被粘物破坏。

(6) 试验结果处理

对于每个试样，从剥离力和剥离长度的关系曲线上测定平均剥离力，以N为单位。计算剥离力的剥离长度至少要100 mm。但不包括最初的25 mm，可以用划一条估计的等高线（见图5.9-13），或用测面积法来得到平均剥离力。如果需要更准确的结果，还可以使用其他适当的方法。

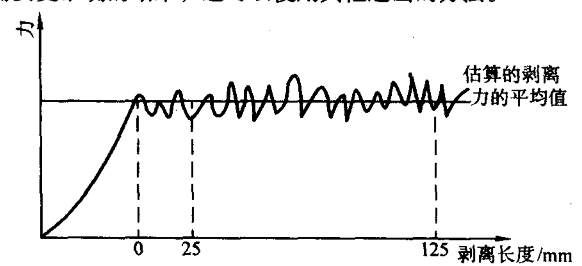


图5.9-13　典型的剥离力曲线（Ⅱ）

记录下在这至少100 mm剥离长度内的剥离力的最大值和最小值，计算相应的剥离强度值。

$$\sigma_T = F/B$$

式中，σ_T为剥离强度，kN/m；F为剥离力，N；B为试样宽度，mm。

计算所有试验试样的平均剥离强度、最小剥离强度和最大剥离强度。

如有需要，发生在所规定的剥离长度以外的最初的峰值，可以单独记录下来，以后在试验报告中指出，但不能列入求平均值的过程中。

1.4.3 压敏胶黏带180°剥离强度测定方法

压敏胶黏带180°剥离强度测定执行GB 2792—81标准，本标准规定了用剥离法测量分开压敏胶黏带与被粘板材所需力的测定方法。压敏胶黏带与被粘物为片、膜材料时，将采用金属校直板进行测定。



(1) 原理

用 180°剥离方法施加应力，使压敏胶黏带对被粘材料粘接处产生特定的破裂速率所需的力。

(2) 装置

1) 辊压装置（见图 5.9-14）

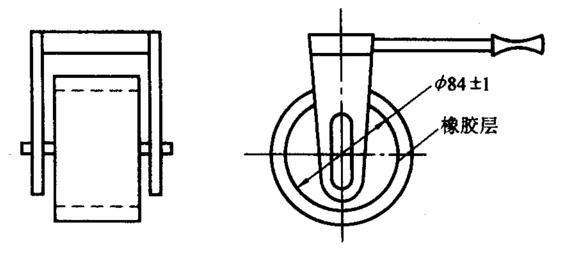


图 5.9-14 辊压装置（mm）

① 压辊是用橡胶覆盖的直径为 (84±1) mm，宽度 45 mm的钢轮子。

② 橡胶硬度（邵氏 A 型）为 60°±5°，厚度 6 mm。

③ 压辊质量为 (2 000±50) g。

2) 试验机

① 拉力试验机应符合 JB 706—77 的关于鉴定试验机的要求。

② 拉力试验机应附有能自动记录剥离负荷的绘图装置。

(3) 试样

1) 胶黏带　胶黏带宽度为 (20±1) mm、(25±1) mm，长度约 200 mm。

2) 试验板　胶黏带与板材黏合时，试验板表面应平整，试验时不应产生弯曲变形，试验板尺寸如图 5.9-15 所示，单位：mm。

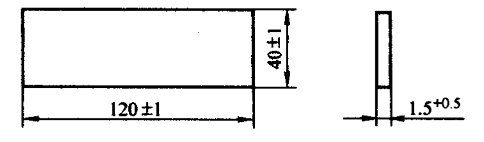


图 5.9-15 试验板尺寸（mm）

3) 校直板　胶黏带与片、膜材料黏合时，应使用金属校直板，其尺寸如图 5.9-16 所示，单位：mm。

4) 试样制备

① 被粘材料、表面处理方法、试样制备后的停放时间等应按产品工艺规程要求进行。

② 为了保证在试验时胶黏带与被粘片、膜材料保持 180°分离角度，用胶黏带将试片顺长度方向的两侧粘贴在金属校直板上。

(4) 试验条件

1) 试验室温度为 (23±2)℃；相对湿度为 (65±5)%。

2) 胶黏带、被粘材料应在以上温度、湿度条件下放置 2 h以上。

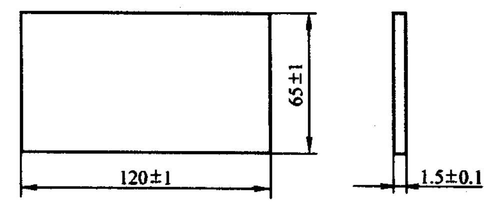


图 5.9-16 校直板（mm）

(5) 试验步骤

1) 用精度不低于 0.05 mm 的量具测量胶黏带宽度。

2) 将胶黏带剥开，切去外面的 3～5 层，均匀撕剥胶黏带（在黏合长度内不能接触手或其他物体），使胶黏带与被粘材料一端粘接，其夹角大于 30°，被粘材料的另一端下面放置一条长约 200 mm，宽 40 mm 的涤纶膜或其他材料，然后用辊压装置的轮子在自重下约以 120 $mm \cdot s^{-1}$ 的速度对试样来回滚压 3 次。

3) 达到产品工艺规程规定的停放时间后，将试样自由端折过 180°，并剥开黏合面约 10 mm。被粘材料夹在下夹持器上，试样自由端夹在上夹持器上。应使剥离面与试验机力线保持一致。

4) 试验机以 (300±10) $mm \cdot min^{-1}$ 下降速率连续剥离。有效剥离黏合面长度约 100 mm，并有自动记录装置绘出剥离曲线。

(6) 试验结果

1) 取值范围　在记录曲线中，曲线 *AB*、*CD* 部分都不计人试验结果（图 5.9-17），单位：mm。

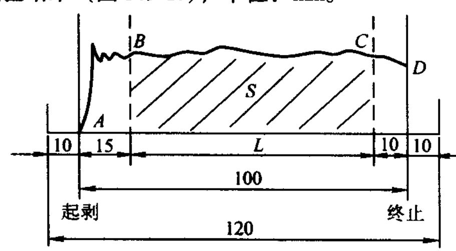


图 5.9-17 记录曲线（mm）

2) 求积仪法计算　压敏胶黏带 180°剥离平均强度 $\sigma_{180°B}$ ($g \cdot cm^{-1}$) 按下式计算：

$$\sigma_{180°B} = CS/(L \cdot b)$$

式中，*S* 为记录曲线中取值范围内的面积，cm^2；*L* 为记录曲线中取值范围内的长度，cm；*b* 胶黏带实际宽度，cm；*C* 为记录纸单位高度的负荷，CN/cm。

3) 读数法计算　在记录曲线的取值范围内，依次等分读取不少于 10 个测定值，然后按下式计算压敏胶黏带 180°剥离平均强度 $\sigma_{180°B}$ (CN/cm)

$$\sigma_{180°B} = H/b$$

式中，*H* 为记录纸上读取的负荷平均值，CN；*b* 为胶黏带实际宽度，cm。

4) 代表同一性能的试样个数不应少于 5 个，试验结果以剥离强度的算术平均值、最大值、最小值表示。

1.4.4 高强度胶黏剂剥离强度的测定

执行 GB/T 7122—1996 标准，本标准规定了用浮辊法测定高强度胶接接头的剥离强度的方法。该剥离强度是指在规定的试验条件下的刚性金属被粘物与挠性金属被粘物之间的剥离强度。

用浮辊法可获得比其他剥离方法更稳定的数据，试验过程中不要求挠性金属被粘物表面与辊轴表面吻合。

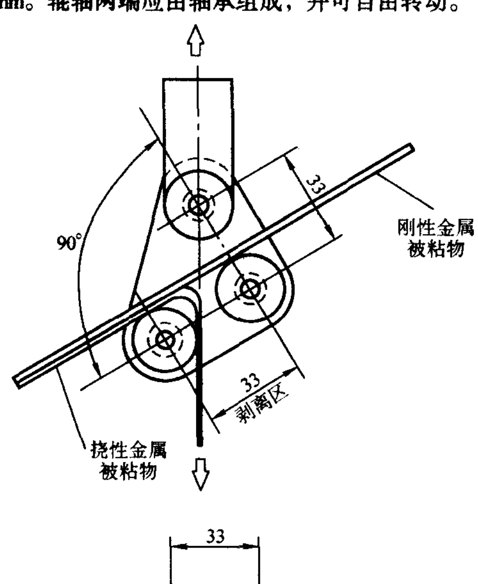
(1) 定义

剥离强度：在规定的试验条件下，测量 2 个相互胶接的金属被粘物的试样沿着胶接线逐渐分离的单位宽度上所需的平均力，以 $kN \cdot m^{-1}$ 表示。

(2) 装置

1) 拉伸试验装置　拉伸试验装置具有适宜的负荷范围，夹头能以恒定的速率分离并施加拉伸力。该装置应配备有效的测量系统和指示记录系统，力值精确至 ±2%。该装置应配置适当的自校准型夹头，夹头应能牢固地夹在挠性被粘物外端部 25 mm 处。夹头和剥离试验夹具应能在受力时与试样同时移动校直，以便试样中的挠性体与通过剥离夹具装置中心线所施加的拉力的方向一致。所有装置应定期校验，推荐用无惯性拉伸试验装置进行此项试验。

2）剥离试验夹具　支撑试样的夹具如图 5.9-18 所示。夹具上端与试验机上夹头相连。剥离试验夹具上辊轴的直径为 25 mm。辊轴两端应由轴承组成，并可自由转动。



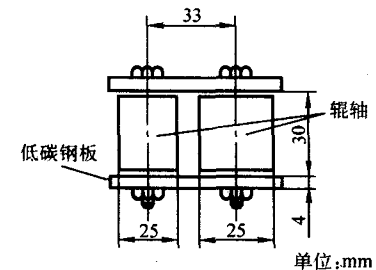


图 5.9-18　支撑试样的剥离试验夹具

（3）试样

1）试样尺寸见图 5.9-19。试样可单独制备或从试板上切取。试板与单个试样均由两块被粘物经适当处理后胶接在一起组成。

2）要进行表面处理以获得胶接件最佳强度。表面处理可按胶黏剂制造者的说明书进行，并在试验报告中说明。

应按胶黏剂制造者推荐的方法使用胶黏剂，以便获得最佳的胶接效果并且偏差最小。

只有当试样的结构、被粘物的材料与尺寸及试验条件都相同时，才能对不同的胶黏剂进行直接对比。

3）挠性被粘物的厚度为 0.5 mm ± 0.02 mm；刚性被粘物的厚度为 2.0 mm ± 0.1 mm [IS04578 中规定刚性被粘物的厚度为（1.6 ± 0.1）mm]。

4）试样如从胶接试板（见图 5.9-19）上切下时应尽可能减少切削热及机械力对试验结果的影响。

试样宽度为 25 mm（优选宽度）；试验装置可以采用其他合适的宽度。

切取试样的方法取决于被粘物和胶黏剂的成分，所规定的偏差见图 5.9-19。铣和锯是两种通常采用的方法。

5）挠性被粘物的未胶接端应能弯曲至垂直于刚性被粘物，以便试验机的夹头夹牢。

6）除非另有规定，每组试样的数量不少于 5 个。

（4）状态调节和试验环境

试样应在 GB 2918 中规定的标准环境中进行状态调节和试验，试样进行状态调节的时间不少于 0.5 h。

（5）试验步骤

1）把试样插入剥离夹具中，如图 5.9-18 所示。将挠性被粘物未胶接的端部夹人试验机的下夹头中。除另有规定外，夹头的分离速率为（100 ± 5）mm/min。如果试验过程中刚性被粘物弯曲或变形，建议重新设计试样，使刚性被粘物有足够刚度以保证剥离试验顺利进行。

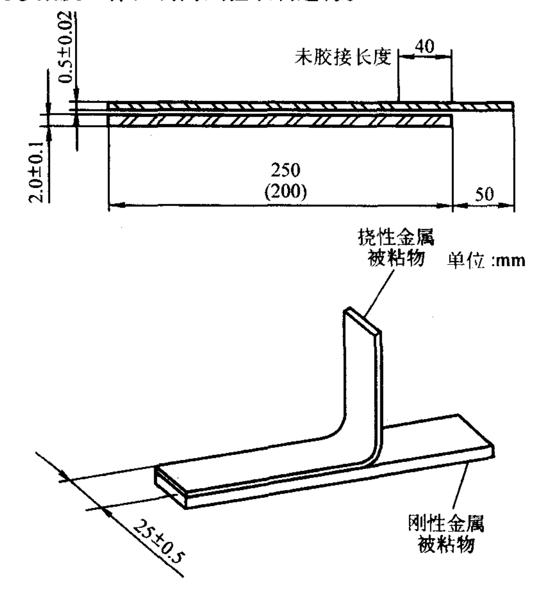


图 5.9-19　试样

2）剥离试验中，自动记录力与试验机夹头移动距离的关系曲线（力与剥离长度的关系曲线），不计最初剥开的 25 mm的长度，至少要剥开 115 mm 的长度。

3）如果破坏发生在图 5.9-18 所表示的剥离区域外，则结果不计。

（6）试验结果处理

从自动记录曲线中，在有效剥离长度至少为 115 mm（除去首先被剥开的 25 mm 和末端的 20 mm）的范围内，算出试样单位宽度的平均剥离力，用 $kN \cdot m^{-1}$ 表示。

从曲线中测定平均剥离力可采用下列方法中的一种。

1）求积仪。

2）称量法。从记录纸上剪下剥离曲线和基线（横坐标）所围绕的部分并称出质量，用此值除以事先测得的每单位面积记录纸的质量，得出剪下部分的面积，用剪下部分的面积去除以剪下部分的基线长度就可得出曲线的平均高度，以此计算出平均剥离力。

3）用直尺划一条通过剥离曲线的估计的等高线。

此外还要记录每个试样的最大和最小剥离力。

1.5　胶黏剂剪切冲击强度的测定

胶黏剂剪切冲击强度测定执行 GB 6328—86 标准（已改为推荐性标准）。

（1）原理

由 2 个试块胶接构成的试样，使胶接面承受一定速度的剪切冲击载荷，测定试样破坏时所消耗的功，以单位胶接面积承受的剪切冲击破坏功计算剪切冲击强度。

1）试块——具有规定的形状、尺寸、精度的块状被粘物。

2）试样——将上下两试块，通过一定的工艺条件胶接制成的备测件。

3）剪切冲击强度——试样承受一定速度的剪切冲击载荷而破坏时，单位胶接面积所消耗的功，用 $J \cdot m^{-2}$ 表示。

4）受击高度——摆锤刀刃打到上试块时，刀刃至下试块上表面的距离，用 H 表示，见图 5.9-20。

（2）试验机

1）胶黏剂剪切冲击试验机应采用摆锤式冲击试验机，其技术指标应符合 JB 713－76《摆锤式冲击试验机的技术条件》。



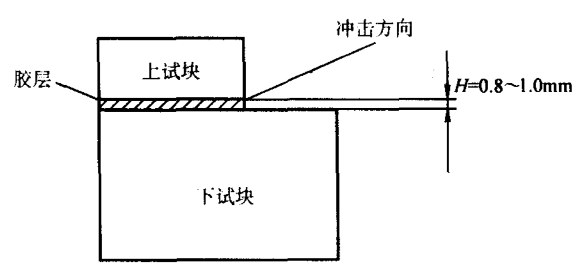


图 5.9-20 试样受打击示意图

2）试验机摆锤的速度为 3.35 $m \cdot s^{-1}$。

3）试样的破坏功应选在试验机度盘容量的 15% ~ 85% 范围内。

（3）夹具

所用夹具应能保证试样的受击高度在 0.8 ~ 1.0 mm 范围内，应使试样的受击面及下试块的上表面与摆锤刀刃保持平行。

（4）量具

所用量具的最小分度值为 0.05 mm。

（5）试块及试样制备

1）试块材质　试块可采用钢、铝、铜及其合金等金属材料和木材、塑料等非金属材料制作。但木材试块需用容积密度大于 0.55 $g \cdot cm^{-3}$ 的白桦木或与此相当的直木纹树种。上下试块的容积密度应大致相同。有节疤、斑点、腐朽和颜色异常等的木材，不能用来加工试块。木材的含水率保持在 12% ~ 15%（以全干质量为基准）。

2）试块尺寸　除另有规定之外，试块尺寸和公差如图 5.9-21、图 5.9-22 所示。

3）非金属试块在加工时，应注意不要因过热而损伤试块。

4）试块胶接表面的预处理方法、胶黏剂涂布及试样制备工艺等，如无特殊规定，应按产品的工艺规程确定。

5）木材试块胶接时，上下试块的木纹方向要一致。其胶接方式如图 5.9-23 所示。

在没有特殊要求的情况下，金属试样一般取 10 个，非金属试样一般取 12 个。

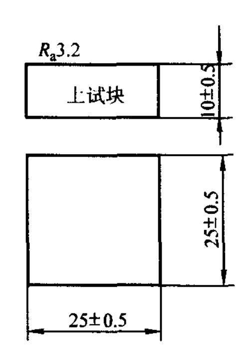


图 5.9-21 上试块形状与尺寸

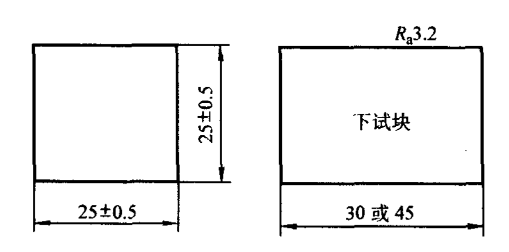


图 5.9-22 下试块形状与尺寸

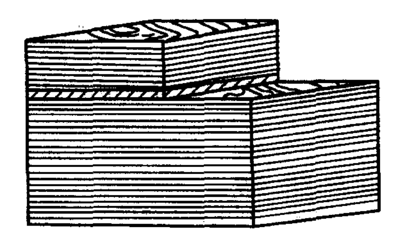


图 5.9-23 木材试块胶接方式

（6）试验条件

除有特殊规定外，作为标准试样，应符合下列试验要求。

1）标准试验温度为 (23 ± 2)℃；相对湿度为 (50 ± 5)%。

2）在（1）状态下，室温固化胶黏剂从试样制备完毕到测试之间，最短停放时间为 7 d，高温固化胶黏剂的最短停放时间为 24 h。

（7）试验步骤

1）将常态条件下停放的试样，放在试验环境下停放 30 min 以上。

2）在开动试验机之前，用量具在胶接处分 3 处度量其长度和宽度，精确到 0.1 mm。取其算术平均值，计算胶接面积。

3）按要求将试样安装在夹具上。

4）开动试验机，使摆锤落下打击试样，记录试样的破坏功 W_1。

5）将被打掉的上试块，再与下试块叠合，重复（4）操作 1 次，记录试样的惯性功 W_0。

6）记录每个试样的破坏类型，如：界面破坏，胶层内聚破坏，混合破坏和试块变形状态。

（8）试验结果

1）计算公式

$$I_S = (W_1 - W_0) / A$$

式中，I_S 为剪切冲击强度，$J \cdot m^{-2}$；W_1 为试样的冲击破坏功，J；W_0 为试样的惯性功，J；A 为胶接面积，m^2 或 cm^2。

2）试验结果用剪切冲击强度的算术平均值表示，取 3 位有效数字。

2 无损检测方法

目前测定粘接强度应用最普遍的是破坏性试验，由于属于制样检测，因此不能完全保证对装备件粘接质量的可靠性。随着胶黏技术在航空、航天等高新领域的应用越来越广泛，对粘接质量及可靠性的要求日益严格，迫切需要无损检测方法。目前，无损检测方法主要是超声波、声和应力波等技术。

2.1 超声波技术

1）聚偏二氟乙烯压电探头　采用金属化的聚偏二氟乙烯（PVDF）膜作为超声无损检测的探头，已成功应用于超声回波、透波及应力波的检测之中。具有质轻、灵便、超薄及廉价特性，比传统的陶瓷压电探头响应频带宽，且不需要任何偶合剂。

2）超声偶合技术　采用橡胶衬垫式探头，不使用液体偶合剂，即干偶合技术。根据材料内声能的变化来检测粘接接头的质量，非常适用于快速探测缺陷。

3）平面漏波检测　平面漏波（LLW）是在粘接接头铺层面上所激发的边界敏感的平面波。在 LLW 无效区域的补偿相位对胶层界面状况十分敏感，缺胶与否及胶之特性都能显著改变 LLW 响应。当平面波传到粘接面时，将同时产生



压缩和剪切两种应力，它们受界面特性影响不同，使这种无损检测具有更好的检测效果。

4）**超声回波转象相差技术**　该方法所测信号为粘接界面反射回来的单音脉冲相位和辐值。根据波在多层介质中的传播特性与界面强度的关系，可推导出粘接质量参数，它与拉伸强度有较好的线性关系。

5）**超声频谱检测**　利用超声频谱技术测量胶层的厚度和模量，共振频率对胶层厚度及模量变化很敏感。超声频谱分析对粘接接头特性的敏感性十分有用，很有发展潜力。

2.2　声技术

1）**声发射**　声发射是一种动态无损检测技术，它将试样所受的动态负荷与变形过程联系起来，可表征在动态测试中试样产生的微小变形，是显示缺陷发展过程和预测缺陷破坏性的一种检测方法。

2）**声-光测量**　将粘接接头作为一个整体，用非接触性激光激发法分析材料的微观力学响应。动态响应参数与粘接状况有很好的相关性，可用于简便、快速检测粘接质量。

2.3　应力波

应力波是声发射与超声波相结合的产物，是较新的无损检测技术，吸收了传统超声波和声发射的优点，实质仍是超声波检测。应力波方法能显示结构中存在的缺陷-破坏的综合效应，能把高粘接强度与弱粘接强度区别开来，可用于监测粘接质量，在控制粘接质量和预测粘接强度方面很有发展前途。

2.4　便携式全息干涉测试系统

便携式全息干涉测试系统能检测粘接接头的缺胶和弱粘接强度，为粘接现场提供了可行的完整性的测试装置。

2.5　热成像技术

模拟影响粘接部位热交换的一系列因素，计算并分析这些因素与粘接缺陷类型及粘接状况的关系，结果表明，检测时有一最佳的传热时间，检测的最大温差与脱胶宽度呈线性关系。

2.6　涡流法

采用新型脉冲频率响应技术，将电磁波施加于试样上使之振动，再用涡流探头检测试样的响应特性，经计算分析得到一个损耗因子，它与粘接缺陷和粘接强度有较好的相关性。

无损检测的主要目的是定量检测和评估粘接强度，而粘接强度受多种因素影响，但无损检测手段是通过间接方式找出某些特性参数与粘接强度的相关性，很难把无损检验数据与粘接强度直接联系起来。只有将粘接接头对负荷的响应充分体现出来，才有可能达到粘接强度的定量检测。

粘接接头无损检测技术取得了很大进展，推动了胶黏技术的发展，声发射和应力波技术可能是检测粘接强度颇具发展前途的方法。

编写：朱如瑾（四川大学）



参考文献

1 张开，朱如瑾等．粘合与密封材料．北京：化学工业出版社，1996
2 张开．高分子界面科学．北京：中国石油出版社，1997
3 吴人洁，孙慕瑾等．高聚物的表面与界面．北京：科学出版社，1998
4 张在新．胶粘剂．北京：化学工业出版社，1999
5 王孟钟等．胶粘剂应用技术手册．北京：化学工业出版社，2001
6 程世远．胶粘剂．北京：化学工业出版社，2001
7 李子东，李广宇，于敏等．现代胶粘剂技术手册．北京：新时代出版社，2002
8 Pizzi A，Mittal K L. Handbook of Adhesives Technology. New York：Marcel Dekker，Inc，1994
9 Alphonsus V. Pocius. Adhesion and Adhesives Technology：An Introduction. Cincinnati：Hanser/Gradner Publications，1997
10 周向东，朱如瑾．热塑性塑料的超声波焊接．四川化工，1992，1：26
11 朱如瑾，王森等．玻璃钢抽油杆接头连接用的胶粘剂研究．石油钻采工艺，1996，5：76～78
12 朱如瑾，冯永德等．家蚕精制平附种用胶粘剂制造．中国专利，CN94111804，5，1996
13 RJ Zhu，Q Zhi. Surface Properties of Grafied PTFE Films by EDA Plasma Treatment. 见：亚太地区等离子体科技会议论文集 Vol. Ⅱ．南京：1992.578～580
14 梁春林，张开，朱如瑾等．电晕放电改善聚丙烯膜表面性质的研究．见：中国复合材料学会，树脂基复合材料专业委员会，第二届全国界面工程研讨会论文集．天津：1991.53～58


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第6篇

功能高分子

主　编　罗祥林
编　写　罗祥林　冉　榕　陶全华
赵长生　关　键　孙树东
李　敏　赵　凌　李　江
审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第1章 概 述

功能高分子（functional polymers）材料从20世纪50年代开始萌芽，到70年代成为高分子学科的一个分支。由于它正处于成长阶段，因此学术界对它至今还没有非常严密的、科学的定义。通常认为，功能高分子是与常规聚合物相比具有明显不同的物理化学性能，并具有某些特殊功能（如化学活性、光敏性、导电性、催化活性、生物相容性、药理性能、选择分类性能等）的聚合物大分子。

有人也将功能高分子材料称为功能高分子。严格地说，功能高分子材料与功能高分子还是有一定区别的。从组成和结构上，功能高分子材料可分为结构型和复合型两大类。大分子链中具有特定功能基团的高分子材料属于结构型功能高分子材料，这种材料的功能是由高分子本身的结构所决定的，这种具有特种功能团结构的分子就是功能高分子；而以普通高分子材料为基体或载体而与某些特定功能（如导电、导磁等）的其他材料复合制成的功能材料属于复合型功能高分子材料，这种材料的特殊功能不是高分子基材本身具备的，而是其他组分提供的。因此，功能高分子材料要比功能高分子的范围更广。但实际上，在通常情况下认为功能高分子材料与功能高分子具有相同含义。由于功能高分子材料除了具有某些特殊功能外，还常常具有产量小、产值高、制造工艺复杂的特点，而这些特点也是精细高分子的特点，因而人们常常又将功能高分子和精细高分子混为一谈。实际上，精细高分子是相对于通用高分子而言的一类高分子，而功能高分子则是这个范畴中的重要部分。

此外，功能高分子还常常与特种高分子相混淆，这是因为人们有时没有严格区分“功能”（function）与“性能”（performance）的概念。一般来说，“性能”是指材料对外部作用或外部刺激（外力、热、光、、电、磁、化学药品等）的抵抗特性。对外力抵抗的宏观性能表现为强度、模量等；对热抵抗的宏观性能表现为耐热性；对光、电、磁及化学药品抵抗的宏观性能表现为耐光性、绝缘性、抗磁性及防腐性等。“功能”是指从外部向材料输入信号时，材料内部发生质和量的变化或其中任何一种变化而产生的输出特性。如材料受到外部光的输入，材料可以输出电能，称为光电功能，材料的压电、防震、热电、药物缓释、分离及吸附等均属于“功能”范畴。特种高分子中的“特种”就是指其特有的性能，如耐高温、高强度、特有绝缘性、光导性等。

与常规高分子材料相比，功能高分子材料常表现出与众不同的性质。例如，大多数高分子材料是化学惰性的，而作为功能高分子材料之一的高分子试剂的反应活性却相当高；常规的聚合物是电绝缘体，而导电聚合物却具有电子导电或离子导电的性质。这些性质使功能高分子摆脱了高分子合成材料仅仅作为绝缘材料及结构材料的应用范畴。它们除了具有通用材料的对外部刺激（外力、热、光、电、磁、化学物质等）的抵抗力之外，还有通用材料所不具备的特性：对输入的各种信号（外力、热、光、电、磁、化学晶等）会引起质和量的变化或对任何一种变化而产生输出信号的功能。功能高分子材料至少应具有下列功能之一。

化学功能，主要指离子交换、催化、氧化还原、光聚合、光交联、光分解、降解、固体电解质、微生物分解等。

物理功能，主要指导电、热电、压电、焦电、电磁波透过吸收、热电子放射、超导、形状记忆、超塑性、低温韧性、磁化、透磁、电磁屏蔽、磁记录、光致变色、偏光性、光传导、光磁效应、光弹性、耐放射线、X射线透过、X射线吸收等。

介于化学和物理之间的功能，主要指吸附、膜分离、高吸水、表面活性等。

生物或生理功能，主要指组织适应性、血液适应性、生物体内分解非抽出性、非吸附性等。

正是功能高分子材料这些独特的功能引起了人们的广泛重视，成为当前材料科学界研究的热点之一。通过精心的分子设计及材料设计的方法，通过合成、制备加工等手段所取得的具有期望性能的材料能满足某些特殊需要，因而在材料科学领域占有越来越重要的地位。功能高分子材料的应用几乎与其研究同步，其进展之神速，功效之显著令世人瞩目。

1 功能高分子分类

功能高分子材料涉及的范围很广，品种繁多，其分类主要按性质、功能或实际用途等方法来划分。

按照功能划分，功能高分子材料可以包括物理功能高分子材料、化学功能高分子材料、生物功能和医用高分子材料及其他功能高分子材料。

1）物理功能高分子，包括导电高分子、高分子半导体、高分子驻极体、光导电高分子、压电高分子、热电高分子、磁性高分子、光功能高分子、高分子颜料、液晶高分子和信息高分子材料等。

2）化学功能高分子，包括反应性高分子、离子交换树脂、氧化还原树脂、高分子分离膜、螯合高分子、高分子催化剂以及高分子试剂。

3）生物功能和医用高分子，包括生物高分子、模拟酶、高分子药物及人工器官用高分子材料。

4）其他功能高分子材料，包括吸附树脂、膜分离高分子、高吸水树脂、表面活性高分子等。

按照性质和功能划分，功能高分子材料可以分为以下9种类型。

1）反应型高分子材料，包括高分子试剂和高分子催化剂，特别是高分子固相合成试剂和固化酶试剂等。

2）光敏型高分子，包括各种光稳定剂、光刻胶，感光材料、非线性光学材料、光导材料和光致变色材料等。

3）电活性高分子材料，包括导电聚合物、能量转换型聚合物、电致发光和电致变色材料以及其他电敏材料。

4）膜型高分子材料，包括各种分离膜、缓释膜和其他半透性膜材料。

5）吸附型高分子材料，包括高分子吸附性树脂、离子交换树脂、高分子螯合剂、高分子絮凝剂和吸水性高分子吸附剂等。

6）高性能工程材料，如高分子液晶材料，功能纤维材料等。

7）高分子智能材料，包括高分子记忆材料、信息存储材料和光、电、磁、pH、压力感应材料等。

8）医用高分子，包括生物高分子、模拟酶、药用高分子及人工器官用高分子材料

9）其他功能高分子，包括将化学能转为机械能的人工肌肉，信息传递功能高分子及减阻功能高分子等。

如果按照实际用途划分，功能高分子材料可划分的类别将更多，比如医药用高分子、分离用高分子、高分子化学反应试剂、高分子染料、导电高分子材料、高分子吸附剂和吸水性高分子等。这种分类方法符合人们已经形成的习惯，并

能与实际应用相联系。但有些功能高分子材料可能同时兼具多种功能和多种用途，因此上述划分也并不是绝对的。

2 影响“功能性”的因素

功能高分子材料之所以能够表现出常规高分子所不具备的特殊功能，主要与分子结构中具有特殊功能的功能基团（官能团）并具有连接和承载功能基团的聚合物骨架的性质有关。

（1）官能团对功能高分子材料的功能性的影响

对小分子化合物而言，它所表现出来的物理化学性质往往主要取决于分子中的官能团的种类和性质，如羧酸中的羧基（—COOH）、乙醇中的羟基（—OH）、胺中的氨基（—NH_2）和醛中的醛基（—CHO）等，就是决定上述化合物基本性质的主要结构因素。对功能高分子材料而言，其官能团所起的作用有时是其功能性的决定因素，有时则只起辅助作用，一般可将其归纳为以下四种。

1）官能团的性质对材料的功能性起主要作用。在这类功能高分子材料中，高分子骨架仅仅起支撑、分隔、固定和降低溶解度等辅助作用，其性质主要依赖于结构中的官能团的性质。例如，高分子氧化剂中的过氧酸基、电活性聚合物中具有电显示功能的 *N*、*N*－二取代联吡啶结构、离子交换树脂中的季铵盐和磺酸基等就属于这类官能团。这类功能高分子材料从小分子功能化合物出发，通过聚合、接枝、共混等高分子化过程制备得到。在制备过程中不仅要求充分保留、发挥官能团性能，而且要赋予材料高分子材料的性能。

2）官能团与聚合物骨架的协同作用决定了功能高分子的功能性。这类功能高分子材料所具有的功能性需要分子中所含的官能团与高分子骨架的作用相互结合才能实现。例如，固相合成用的高分子试剂聚对氯甲基苯乙烯。在合成中甲基氯与小分子试剂（如氨基酸）反应，生成芳香酯，通过酯键将小分子试剂固化到聚合物载体上成为进一步反应的起点，使以后所有的反应成为非均相的高分子化学反应。这里，固相合成的功能是甲基氯功能团与聚合物的结合实现的，聚合物骨架的参与提供了固相合成场所；氯甲基官能团提供了固相合成反应活性点，小分子试剂通过酯化被固化到聚合物载体上成为固化试剂。氯甲基官能团和聚合物骨架间的协同作用，使该反应得以在固相中进行。

3）聚合物骨架本身具有官能团的作用。这类功能高分子材料聚合物骨架与官能团在形态上不可区分，官能团是聚合物骨架的一部分，或者说聚合物骨架本身起着官能团的作用。例如主链型聚合物液晶和导电聚合物就是如此。主链型高分子液晶对形成液晶起主要作用的刚性结构处在聚合物主链上，如苯环、梯形聚内酰胺等；电子导电型聚合物是由具有线形共轭结构的大分子如聚乙炔和芳香烃、芳香杂环聚合物构成，线形共轭结构既是高分子骨架的一部分，又对导电过程起主要作用。离子导电聚合物是由对离子有较强的溶剂化能力，同时黏弹性较好，允许离子在其中做相对扩散运动的聚合物组成，如聚环氧乙烷等，对离子导电起主要作用的醚氧结构构成聚合物的主链。

4）官能团对功能高分子的功能性起辅助作用。这类功能高分子材料聚合物骨架是实现“功能”的主体，而官能团仅仅起辅助作用。如利用引入官能团改善溶解性能，降低玻璃化温度，改变润湿性和提高机械强度等作用。例如，在主链型液晶聚合物中的芳香环上引入一定体积的取代基用于降低玻璃化转变温度，这一基团仅起降低使用温度的目的，而与其“液晶”功能无关。

（2）功能高分子材料中的骨架结构对功能性的影响

通过比较可以发现，带有相同官能团的高分子化合物的化学和物理性质不同于其小分子类似物，这是高分子骨架产生的影响。这种由于引入高分子骨架后产生的性能差别被定义为高分子效应。具有高分子骨架是功能高分子材料区别于功能小分子的主要标志。高分子骨架的链段结构（包括化学结构、链接方式、几何异构、立体异构、链段支化结构、端基结构和交联结构等，如均聚物中的直链结构、分支结构等，在共聚物中还包括嵌段结构、无规共聚结构）以及分子量及其分布，主要影响材料的物理化学性质。一般来说无支链结构结晶性能好，分子间力大，溶解性差；相反，有分支结构的分子间力小，结晶度低，溶解性能好。元素和官能团组成相似的淀粉和纤维素是说明这种性能差异的典型例子。线形聚合物骨架与交联聚合物骨架相比，线形聚合物溶解性能较好，可以在适宜的溶剂中形成分散态溶液，在制备和加工过程中易于选择适当的溶剂；玻璃化温度较低，黏弹性好，小分子和离子容易在其中扩散，适合于作反应性材料和聚合物电解质。有交联的聚合物骨架通常溶解性较差，无法形成分子分散的真溶液，只能被溶剂溶胀，但力学强度高，耐降解性能好。

材料的分子间力如范德瓦尔斯力、氢键力和静电力等以及材料分子的周围环境决定了骨架分子在空间上是呈棒状、球状、片状，还是呈螺旋状或无定形状。这些微观构象结构直接影响材料的渗透性、机械强度、结晶度、溶液黏度等。骨架分子的排列方式和晶态结构如空间结构、液晶态结构、纤维的高取向结构等直接影响材料的吸附性、渗透性、透光性、机械强度等物理性质。例如，高分子液晶的性能在相当大程度上取决于骨架分子的超分子结构和聚集态结构。由此可见，在功能高分子材料中占主要组成部分的骨架对材料性质是非常重要的。

不同的功能高分子材料对骨架的溶剂化性能、反应性能、多孔性、稳定性、透过性等要求是不同的。例如，反应性功能高分子材料要求聚合物有一定的溶胀性能以及一定的孔隙度和孔径范围，以满足反应物质扩散的需要。功能膜材料要求聚合物骨架有微孔结构和渗透、扩散功能，用来满足其他被分离物质在膜中的选择透过功能。反应性高分子试剂要求具有化学稳定性，能耐氧化、降解。医用高分子材料则应具有生物相容性，而其中的生物惰性高分子材料还应具有力学性能和化学稳定性，生物降解高分子材料则还应具有合适的降解性。

功能高分子材料中的骨架结构对功能性的影响一般可归纳为以下六种。

1）骨架的物理效应。由于高分子骨架的引入使分子量增大，分子间的力大大增加，使得材料的挥发性、溶解性熔点和沸点都大大下降，扩散速率随之降低，材料的机械强度也会得到提高。挥发性的降低、分子运动速度减慢可以提高功能高分子材料的稳定性，某些易燃易爆的化学试剂，经过高分子化后稳定性得到大大增强，同时有利于降低或消除材料的毒性和不良气味。溶解性降低，尤其引入交联聚合物作骨架，材料在溶剂中只溶胀不溶解，使固相的材料易于与液相分离，使高分子试剂容易回收再生，高分子催化剂可以反复多次使用，并使固相合成变为现实。将性能优异的某些络合剂、萃取剂等通过高分子化过程，制成用途广泛的络合树脂和吸附性树脂等功能高分子，利用其不溶性质，可将其应用于水处理、环境保护、化学分析等方面。

2）骨架的支撑作用。功能高分子材料中的官能团在多数情况下是连接到高分子骨架上的，骨架的支撑作用对官能团的性质和功能产生许多重要影响。如官能团稀疏地连接到刚性的骨架上制成的高分子试剂具有类似合成反应中的“无限稀释”作用，使得每个官能团之间没有相互干扰，从而在固相合成中能得到高纯度的产物。同样在聚合物骨架上相对“密集”地连接官能团，可以得到由官能团相互作用而产生



的所谓“高度浓缩”状态，产生明显邻位效应，即相邻基团参与并促进反应的进行。高分子骨架的构象、结晶度、次级结构都对官能团的活性和功能产生重要的影响。

3）骨架的模板效应。模板效应是利用高分子骨架的空间结构，包括其构型和构象，建立起独特的局部空间环境，为有机合成提供一个类似于工业浇铸过程中使用的模板的作用，从而有利于立体选择性合成乃至光学异构体的合成。

4）骨架的邻位效应。功能高分子材料中，骨架上邻近官能团的结构和基团对功能基的性能具有明显的影响，这个现象称为骨架的邻近效应。采用高分子酯缩合制备对氯苯基苯乙基酮就是利用邻位效应使转化率达到85%。在离子交换树脂中离子交换基团附近，如果有一个氧化还原基团，通过控制该基团的带电状态，将直接控制离子交换树脂的离子交换能力。

5）骨架的包络作用和半透性。多数聚合物对某些气体或液体都存在一定的透过性，而对另外的物质则透过性很小，这种性质叫做半透性。这些半透性有些是由聚合物中的微孔结构完成的，有些则是由于聚合物对通过物质具有一定的溶解能力，由溶解的分子的扩散引起。此外，溶胀状态的高分子网状结构也可以透过一定粒径分子的物质。用物理法制备的固化酶正是利用了这种效应，使小分子得以透过聚合物与酶接触反应，而酶本身则被该聚合物包络固化。高分子缓释药、聚合物电极中聚合物修饰层的选择性都依靠骨架的包络作用和半透性。

6）其他作用。由于骨架结构的特殊性，它还会引起其他一些特殊的功能。利用大多数高分子骨架在体内的不可吸收性，可以将有些有害的食品添加剂，如色素、甜味素等高分子化；利用其不被人体吸收的特性，可以消除其有害性。如利用聚合物主链的刚性结构可以构成主链型聚合物液晶；利用线性共轭结构的聚乙炔、聚芳杂环等，可以制备聚合物导体。

（3）功能高分子材料的骨架种类和形态的影响

功能高分子材料的性能受骨架种类和聚合物的形态的影响。根据形成高分子骨架的聚合物的类型，可以将功能高分子材料中骨架类型归纳为以下九类。

1）以聚乙烯型、聚苯乙烯等为代表的饱和碳链型聚合物，通常采用加聚反应制备，其特点是链的柔性好。

2）以聚环氧乙烷、聚环氧丙烷为代表的聚醚类碳氧键链型聚合物，通常采用开环聚合反应制备，其特点是链的柔性好。

3）以聚酯为骨架的聚合物，通常采用缩聚反应制备，对单组分脂肪族聚酯如聚乙交酯、聚丙交酯也可以采用开环聚合反应制备，其特点是由于分子量和组分的不同，可以是非常稳定的聚合物（芳香族聚酯），也可以是容易降解的聚合物（脂肪族聚酯）。

4）以聚酰胺为骨架的聚合物，通常采用缩聚反应制备，特点是强度较高。

5）以聚氨基甲酸酯为骨架的聚合物，通常采用缩聚反应制备，根据多元醇含羟基数目不同，可以得到线形聚合物（由双羟基醇制备）或交联聚合物（由三元以上羟基醇制备），前者是热塑性聚合物，后者是热固性聚合物。医用聚氨酯中的嵌段聚醚型聚氨酯是血液相容性良好的材料。

6）以聚硅氧烷为骨架的聚合物，是长链带有不同侧链取代基的硅氧烷结构，通常采用开环聚合反应制备，其特点是具有生物惰性。

7）以聚吡咯、聚乙炔、聚苯、聚磷腈等为主链的，带有线形共轭结构的聚合物，这类聚合物的骨架具有电子传导性质，可以采用电化学或化学聚合法制备。

8）以聚芳香内酰胺为主链的所谓梯形聚合物，一般具有超常的力学性能，可以制备主链型高分子液晶。

9）以多糖和肽链为代表的大分子，多数是天然高分子，或经过改造修饰的天然高分子，常见的如改性纤维素和甲壳质衍生物，特点是生物相容性较好。

根据聚合物的形态可以将聚合物骨架分成线形聚合物和交联聚合物。线形聚合物有一条较长的主链，没有或较少分支；而交联聚合物是线形聚合物通过交联反应生成的网状大分子。作为功能高分子材料的骨架，这两种聚合物具有明显不同的物理化学性质，因此其使用范围不同，具有各自的优缺点。

在线形聚合物分子中，分子链具有柔性，根据链的结构可以成为非晶态，或者不同程度的结晶态。线形聚合物在良性溶剂中分子比较伸展，可以形成分子分散态溶液；在不良溶剂中分子趋向于卷曲。在聚合物制备和加工过程中线形聚合物的溶剂选取比较容易。在线形聚合物中小分子和离子容易扩散。这些性质对于作为反应型功能高分子材料和聚合物电解质都是非常重要的。线形聚合物的力学强度和稳定性相对较差。

在交联聚合物中各分子链间相互交联，形成网状，因此只能在适当的溶剂中溶胀，不能充分溶解、形成分子分散型真溶液。溶胀后聚合物的体积大大增加，增加的程度根据交联度的不同而呈现较大差别，其中高吸水性吸附树脂可以吸收数百倍于自身质量的水。同时交联度还直接影响聚合物的机械强度、物理和化学稳定性以及其他与材料功能发挥相关的性质。交联聚合物不仅提高了聚合物的力学强度和稳定性，也使得聚合物可以回收、重复使用，但高分子骨架交联造成小分子或离子在聚合物中扩散困难，不易加工处理和不易对其进行结构和组成成分分析。常用的交联型聚合物骨架有微孔型或溶胶型树脂、大孔和大网络树脂、米花状聚合物以及大网状聚合物。

3 设计、制备与加工

功能高分子材料的设计、制备与加工必须围绕两方面来进行：第一，考虑怎样构建分子结构、组成，才能使其具有特定的功能，即功能高分子结构模型或机理的建立；第二，考虑用什么方法或通过什么途径来合成或制备功能高分子材料。因此，功能高分子材料是通过化学或/和物理的方法，按照材料的设计要求将功能基与高分子骨架相结合而得到的。

（1）功能高分子材料的设计

1）以已知功能的小分子化合物为设计基础，将其引入到大分子骨架上。依据已知功能的小分子化合物设计所需要的功能高分子材料，就是将具有所需主要功能的小分子化合物引入功能高分子骨架，即有可能开发出新的功能高分子材料。例如，小分子液晶是早已发现并得到广泛使用的小分子功能材料，但是其流动性强，不易加工处理的弱点限制了其在某些领域中的使用。将小分子液晶引入高分子链中成为高分子液晶，在很大程度上可以克服小分子液晶的缺点。利用*N*，*N*－二甲基联吡啶在不同氧化还原态具有不同颜色，常常作为溶液中的显色剂使用的特点，经过高分子化后，将其修饰固定到电极表面，即可以成为固体显色剂和新型电显示装置。

在这种设计方法中要注意，在引入高分子骨架后，应有利于小分子原有功能的发挥，并能弥补其不足。最终的功能高分子材料的性质取决于小分子化合物的结构特征和选取的高分子骨架的结构类型以及高分子化的方法。

2）以高分子为设计基础，引入功能基团。以高分子为设计基础的方法是利用已有的高分子，或构建结构类似于已有高分子的功能高分子，根据所需功能，开发功能高分子材



料。例如，以苯乙烯和二乙烯基苯共聚物作为高分子母体，在苯环上引入磺酸基团成为强酸性阳离子交换树脂；如果引入氯甲基再进行胺化则得到阴离子交换树脂。

在这种设计方法中，可以构建结构类似于已有的高分子。嵌段聚氨酯是工业上广泛使用的高分子材料，硬段和软段构成微相分离结构。具有微相分离结构的材料具有良好的血液相容性。因此，为获得血液相容性的医用高分子材料，在合成聚氨酯时采用嵌段共聚技术，其中软段由聚醚、聚丁二烯、聚二甲基硅氧烷组成，构成连续相；硬段包含脲基和氨基甲酸酯基，很强的氢键使硬段聚集成微区，形成分散相。这样的材料硬段有一定的机械强度具有加工性；软段成分其血小板的黏附性、活性和凝血酶的吸收很低呈现最佳的血液相容性。

此外，还可以基于已有高分子通过接枝聚合、已有高分子骨架分子内交联、分子间交联引入功能基团，获得功能高分子材料。

3）拓展已有高分子材料的功能。对已有的功能高分子材料进行扩大和拓展也是设计和发展新型功能高分子材料的一种方法。例如，将具有离子交换功能的高分子制成膜材料，不仅使其具有高分子膜具有的一定半透性，还具有只允许某种电荷离子透过的功能。

功能高分子材料的许多功能是小分子官能团与大分子骨架协同作用的效果。因此在功能高分子设计上，要在引入官能团的同时，考虑和研究高分子效应，如空间位置、空间位阻、邻位基团的作用等等。

（2）功能高分子材料的制备

功能高分子材料按组成和结构可分成结构型、复合型和混合型三种。结构型功能高分子材料是指在大分子链中连接有特定功能基团的高分子材料，复合型功能高分子材料是指以普通高分子材料为基体或载体与具有特定功能的其他材料进行复合，也有的功能高分子材料是既有结构型又有复合型的特点，称作混合型。

对结构型功能高分子材料，必须采用化学合成的手段；对复合型功能高分子材料主要采用物理或加工的方法；对有些功能高分子，采用化学方法的同时，又采用物理方法。功能高分子材料制备与加工的方法各种各样，但归纳起来可以分为三类：功能型小分子的高分子材料化；已有高分子材料的功能化；功能材料的复合和已有功能高分子材料的功能扩展。

1）功能高分子材料制备的化学方法　功能基团位于功能高分子的主链或侧链上，其功能性的显示往往十分复杂，不仅决定于高分子链的化学结构、结构单元的序列分布、分子量及其分布、支化、立体结构等一级结构，还决定于高分子链的构象、高分子链在聚集时的高级结构等，后者对生物活性功能的显示更为重要。

① 功能型小分子的高分子材料化　用功能型小分子化合物高分子化制备功能高分子材料的方法就是将小分子化合物的主要功能性通过聚合引入高分子中，即，含有功能基团的可聚合单体通过均聚或共聚等聚合反应形成功能高分子材料。这种方法制备的功能高分子材料的功能基均匀分布在材料中，产物的稳定性较好，可以通过分析小分子功能基并结合聚合机理测定生成的聚合物结构；其缺点在于，必须合成含功能基团的可聚合单体。而合成反应有可能较复杂，当需要的功能基稳定性不好时需要加以保护；在功能基团和可聚合基团之间有一个过渡结构，以避免引入高分子骨架后影响小分子原有功能的发挥和影响高分子化过程。

当含有功能基团的可聚合单体含有的可聚合基团为端双键、吡咯或者噻吩等基团时，聚合反应后功能基均处在聚合物侧链上。如果要在聚合物主链中引入功能基，一般需要采用缩聚反应制备。用于缩聚反应的功能型单体的制备是在功能型小分子上引入双羟基、双氨基、双羧基或者分别含有两种以上上述基团的双功能基。缩聚反应是通过酯化、酰胺化等反应，脱去一个小分子形成酯键或酰胺键构成长链大分子。

② 已有通用高分子材料的功能化的化学方法　这种方法主要是利用接枝反应在聚合物骨架上引入活性官能团，再引入功能基，从而改变聚合物性质，赋予其新的功能。常见的高分子材料包括聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯酸衍生物、聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、纤维素、聚酯、聚酰胺、聚环氧化合物、聚苯醚、聚氨酯、有机硅和一些无机高分子，都能够用这种接枝反应形成功能高分子材料。

聚苯乙烯的功能化是利用苯环比较活泼，能进行一系列的芳香取代反应。如先硝化后还原反应，可以得到氨基取代聚苯乙烯；经溴化后再与丁基锂反应，可以得到含锂的聚苯乙烯；与氯甲醚反应可以得到聚氯甲基苯乙烯等。聚苯乙烯活化后的活性点上可以引入各种功能基团。聚氯乙烯因为易于在氯原子取代位置引入较强的官能团，因而也是一种常见的、廉价的、有反应活性的聚合物。它与丁基锂反应，可以以碳碳键的方式引入活性官能团；与芳香结构化合物反应可以引入芳香基团；脱去小分子可以生成双键等等。但聚氯乙烯活性较小，需要反应剂活性较高，条件比较激烈。聚环氧氯丙烷或环氧氯丙烷与环氧乙烷的共聚物由于氯甲基与醚氧原子相邻，具有类似聚氯甲基苯乙烯的反应活性，可以与多种亲核试剂反应，生成叠氮结构或酯键等结构。聚乙烯醇中的羟基是引入活性官能团的反应活性点，聚合物骨架上的羟基可以与邻位具有活性基团的不饱和烃或卤代烃反应生成醚键，也可以与酰卤或酸酐发生酯化反应生成酯键。

缩合型聚合物如聚酰胺、聚酯、聚己内酰胺等由于芳香环处在聚合物主链上，能够进行芳香亲电取代反应，如在氯化锡存在的条件下与氯甲基乙醚反应可以在苯环上引入氯甲基；如果苯环上含有取代甲基，可以通过丁基锂试剂反应引入活性很强的烷基锂官能团等等。

这种制备方法的好处是可以利用大量的商品化聚合物，通过对高分子材料的选择，得到的功能高分子材料力学性能比较有保障。

③ 功能高分子引入多种功能基　同一种材料中甚至同一个分子中引入两种以上的官能团，可以集多种功能于一体；各种功能相互协同可以创造出新的功能。如在离子交换树脂中，离子取代基邻位通过化学反应引入氧化还原基团，如二茂铁基团，以该法制备的材料对电极表面进行修饰，修饰后的电极对测定离子的选择能力受电极电势的控制。

2）功能高分子材料制备的物理方法

① 聚合包埋法　聚合包埋法使用通用的可聚合单体，在聚合时加入小分子功能化合物，在聚合过程中小分子被生成的聚合物所包埋，在聚合物和功能小分子化合物之间没有化学键连接。这种方法具有简便、功能小分子的性质不受聚合物性质影响的优点，因此适用于酶这种敏感材料的固定化；但缺点在于使用过程中包络的小分子功能化合物容易逐步失去，特别是在溶胀条件下小分子功能化合物流失更快。

② 已有通用高分子材料的功能化的物理方法　这种方法主要是用小分子功能化合物与已有通用高分子材料共混来实现的。共混方法既可以采用熔融共混也可以采用溶液共混。熔融共混是在熔融状态下的聚合物中加入功能化小分子得到的，根据其相容性的不同，又可以形成均相结构和多相结构。溶液共混是将聚合物和功能性小分子同时溶解在溶剂中，蒸发溶剂后得到的，它也可以是小分子和大分子溶液中的混悬体经溶剂蒸发后得到的。溶液共混这种方法快速简便，多数情况不受场地和设备的限制，不受聚合物和小分子官能团反应活性的影响，适用范围较宽，功能基团的分布比

较均匀。该方法使小分子通过聚合物的包络作用得到固化，适用于小分子缺乏反应活性或不易采用化学接枝反应进行功能化以及功能性物质对反应过分敏感，不能承受化学反应等条件。其缺点是共混体系不够稳定，易于逐步失去活性。

③ 功能高分子再度功能化的物理方法　在这种方法中，将两种以上功能高分子复合，可以形成具有新的功能的材料。例如，单向导电聚合物的制备，是将普通的没有方向性的、有不同氧化还原电位的两种导电聚合物复合在一起，放在两电极之间，就会产生单向导电性。感光材料也是由多种功能材料复合而成。前面在功能高分子设计中提到的离子交换树脂的成膜以及吸附性树脂的微孔化，都是属于功能高分子再度功能化的物理方法。类似的复合方法还可以制备出其他多种多样的新型功能材料。

3) 功能高分子材料制备的加工方法　对复合型功能高分子材料还可以采用加工的方法制备。加工过程中掺混各种助剂填料（表 6.1-1）可以获得不同功能的高分子材料。

表 6.1-1　加工助剂或填料名称与所获得的功能

助剂或填料名称	功　能
银、铜粉	导电性、屏蔽电磁干扰
磁粉	磁性
三氧化二锑、十溴连苯醚硅、钛偶联剂	提高高分子和无机材料间黏结力
金刚砂、刚玉粉	耐磨性
石墨、二硫化钼	润滑性
防生物剂	防止白蚁、霉菌生长，免受老鼠、鸟类的侵害

液体高分子树脂掺混各种助剂填料，通过混合、悬浮、乳化等方法制成，也可以通过反应注射成形（RIM）直接成形，还可以与纤维及其织物制成料团（BMC）、片料（SMC），浸渍漆布通过层压或模压制成功能性高分子材料。例如碳化硅纤维和聚酯或环氧树脂可制成吸收电磁波、耐中子和 γ 射线辐射、半导体性质的层压材料。

固体树脂通过掺混各种助剂填料制备复合型功能高分子材料时，加工方法主要有粉末化技术，造粒技术，薄膜、型材表面加工技术等。

粉末化技术是以粉状树脂和粉状助剂填料通过螺杆挤出机，经过混炼、熔融、挤出和冷却辊成片剂，再经磨粉机研磨成一定粒径的粉末成为粉末涂料。对紫外固化型树脂，粉末涂料用于塑料的涂装和改性以制备功能高分子材料。

造粒技术是一种或数种树脂和助剂填料以及纤维经混和后进入双螺杆捏和机经过混炼、塑化、研磨剪切、挤出、冷却、切粒，成塑料粒料。双螺杆捏和机除了起到物理粉碎混合作用之外，还因有高速的剪切力，使部分树脂分散成单分子，可以进行接枝、嵌段共聚。在相容剂作用下橡胶/塑料、塑料/塑料共混改性成高分子合金。塑料粒料可以通过注射、挤出、吹塑、压延、发泡、拉伸等成形技术制备功能高分子材料。

除上述这些方法外，高分子固体材料通过表面处理技术，如表面涂覆、表面接枝、表面等离子体聚合等等，制备功能高分子材料。例如，通过涂覆功能化涂料可以赋予高分子材料以导电、磁记录、示温、伪装隐身、生物相容性等功能。

编写：罗祥林（四川大学）



第 2 章　离子交换树脂

1　概述

离子交换树脂又称为离子交换与吸附树脂，是指具有分离与吸附功能的功能高分子，是人工合成的有机离子交换与吸附剂，实质上它是一种在聚合物骨架上含有离子交换基团的功能高分子材料。在作为吸附剂使用时，骨架上所带离子基团可以与不同反离子通过静电引力发生作用，从而吸附环境中的各种反离子。当环境中存在其他与离子交换基团作用更强的离子时，由于竞争性吸附，原来与之配对的反离子将被新离子取而代之。我们将反离子与离子交换基团结合的过程称为吸附过程，原被吸附的离子被其他离子所取代的过程称为脱附过程，也称为离子交换过程。

离子交换树脂首先在 1935 年在英国的 Chemical Research Laboratory（Teddington Middlesex）研究合成，到现在为止已有 70 年的历史。它的发展大致可以分为三个阶段：1935 年 ~ 1944 年的发展初期，1944 年 ~ 1960 年的成熟期和 1960 年以后的新的发展期。

在 1935 年 Adams 和 Holmest 以苯酚 - 甲醛、苯胺 - 甲醛等缩聚单体为原料合成了具有离子交换功能的无定形的颗粒状的苯酚 - 甲醛系阳、阴离子交换树脂并应用于脱盐、提取分离等方面后，德国、法国和美国相继进行离子交换树脂的生产，产品主要应用于脱盐水的制造，以促进当时电力工业的发展。

在离子交换树脂发展的成熟期，美国 General Electric Co.（G.E 公司）D'Alelio 获得了化学和物理性能较缩聚型离子交换树脂稳定，而且制备成本低的珠状聚苯乙烯系和聚丙烯酸系阳、阴离交换树脂专利技术，其产品使用寿命长。此后，离子交附脂的品种、产量和应用都得到了迅速的发展，不仅通用的强酸、强碱和弱酸、弱碱离子交换树脂得到完善，还出现了氧化还原树脂和螯合树脂，苯乙烯系亚胺二羧酸型螯合树脂也投入了生产。其应用也有了长足的发展，由制造脱盐水发展到纯水的制造，由奎宁的提取精制扩展到对链霉素的提取精制，以对蔗糖溶液的脱盐发展到大型混合床对葡萄糖的脱盐脱色，对铀的提取精制和稀土元素分离精制都实现了工业化。

从 1960 年 Rohm & Haas 公司开始生产苯乙烯系 Macroreticular 型（MR 型）离子交换树脂起，离子交换树脂的合成和工业应用进入了一个新的时期。1962 年 Rohm & Haas 公司非水溶液用及催化用离子交换树脂 Amberlyst 投入生产，标志着离子交换树脂作为催化剂进入化学加工业；1966 年又生产了非极性吸附树脂，从而使有机吸附剂在混合物分离方面得到应用。1973 年 Du Pont 公司研制成功了全氟磺酸树脂（Nation H 树脂），用其制成的离子交换膜在电解工业、燃料电池方面已得到应用。同时，作为有机合成中的酸性催化剂，受到了广泛的重视。此后，均孔树脂，均一粒度树脂，不同性、不同孔结构的吸附树脂，热再生树脂相继出现，各种功能基的螯合树脂不断涌现，不仅在水处理、废水治理、湿法冶金、分析分离、制糖业和食品工业等领域发挥越来越重要的作用，而且应用领域向工业催化剂、医学和生物等方面扩展。

我国的离子交换树脂的研究和生产是从 50 年代初期开始的。1953 年酚醛磺化树脂出现，1958 年凝胶型苯乙烯系树脂投入生产，并得到初步应用。1959 年南开大学何炳林用聚苯乙烯作致孔剂合成孔径大、强度高和交换速率快的大孔型交联聚苯乙烯离子交换树脂。60 年代我国生产了大孔型苯乙烯系、丙烯酸系离子交换树脂，70 年代中、后期又合成了多种吸附树脂、碳化树脂，并已先后投产。现在产品的种类、产量大幅增加，质量大大提高，基本能满足国内的需求。

离子交换树脂除了其本身的广泛应用给人类做出巨大贡献外，在其发展的基础上还引申发展了一些很重要的功能高分子的分支学科，如吸附树脂、螯合树脂、聚合物固载催化剂、高分子试剂、固定化酶等。特别是固相多肽合成的开创给多肽合成带来了一场革命，80 年代末以固相合成为基础而发展起来的组合化学是固相合成的又一里程碑。组合化学给药物化学带来革命性的变化。现在，离子交换树脂及其相关学科的发展、应用呈现勃勃生机。

1.1　分类

离子交换树脂是一类带有功能基的网状高分子化合物，其结构中含有三部分：不溶性的三维空间网状骨架，连接在骨架上的功能基团和与功能基团所带电荷相反的可交换离子。因此，按离子交换树脂骨架结构和功能基团不同有不同的分类方法。

根据树脂骨架结构不同，离子交换树脂可分为凝胶型和大孔型两大类。凝胶型离子交换树脂在溶胀状态下使用，需要使用一定的溶胀剂，或者吸附介质本身对树脂有溶胀作用。凝胶型离子交换树脂又可依据交联度不同分为低交联度（交联度 < 8）、标准交联度（交联度 = 8）和高交联度（交联度 > 8）树脂。大孔型树脂因为树脂本身具有多孔结构，可以在非溶胀状态下使用。大孔型树脂又可分为一般大孔树脂和高大孔树脂，一般大孔树脂的交联度通常为 8，而高大孔树脂的交联度远远大于 8。

离子交换树脂常用的聚合物骨架包括聚苯乙烯、聚丙烯酸衍生物、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯基吡啶、脲缩醛和聚氯乙烯等。为了保证树脂在使用时不被溶解，这些骨架多数情况下需要经过一定程度的交联。交联剂加入量占单体总量的百分数表示网状结构粗密的尺度，称为交联度。通常 8% 左右为标准交联度树脂。在聚合物骨架上导入功能基团后树脂会吸水溶胀。交联度高的树脂骨架的链难于伸展，吸水量也受到限制，不易溶胀，而交联度低的树脂吸水量大，溶胀也大。离子交换树脂吸水后，树脂相内产生微孔，反离子可扩散进由于吸水而产生的微孔内进行离子交换，微孔的大小依赖于树脂的交联度。因此，交联度是离子交换树脂的重要指标之一。

制备凝胶型离子交换树脂一般在合成离子交换树脂或其前体的聚合过程中，聚合相除单体和引发剂外不含有不参与聚合的其他物质，所得的离子交换树脂在干态和溶胀态都是透明的。在溶胀状态下存在聚合物链间的凝胶孔，小分子可以在凝胶孔内扩散。凝胶型离子交换树脂的优点是体积交换容量大，生产工艺简单，成本低；缺点是耐渗透强度差，抗有机污染差。

制备大孔离子交换树脂是通过加入适量的、能与单体混溶的致孔剂，使在网状骨架固化和链节结构单元形成的过程中，填垫惰性分子，预先留下孔道而生成的。致孔剂不参加化学反应，通常是聚合物的溶胀剂或沉淀剂。在骨架固定后，再抽走致孔剂，便留下不受干湿或缩胀影响的永久性孔道。由于在树脂内存在海绵状的多孔结构，因而是不透明

的。但某些大孔型离子交换树脂在交联度较低、孔径较小或聚合物链柔顺性较大时，在干态时会塌孔而形成透明的凝胶状，但用水溶胀后会再形成不透明的多孔状。大孔离子交换树脂的基本特点是在整个树脂内部无论干、湿或收缩、溶胀（在水中）都存在着比一般凝胶型更多、更大的孔道，因而表面积大，在离子交换过程中，离子容易迁移扩散，交换速率较快，工作效率高。大孔型离子交换树脂的优点是耐渗透强度高、抗有机污染、可交换分子量较大的离子。其缺点是体积交换容量小、生产工艺复杂、成本高、再生费用高。

根据聚合物骨架上所带功能基团的性质不同，可以将离子交换树脂分成阳离子交换树脂、阴离子交换树脂和其他树脂。阳离子交换树脂是带有酸性功能基，并能与阳离子进行交换的树脂，又分为强酸性（$-SO_3H$）、弱酸性［$-PO(OH)_2$，$-COOH$］。阴离子交换树脂是带有碱性功能基、并能与阴离子进行交换的树脂，又分为强碱（$-N^+R_3Cl$）、弱碱性（$-NH_2$，$-NRH$，$-NR_2$）离子交换树脂。在强碱性离子交换树脂中将含有［$N^+(CH_3)_3Cl^-$］的叫强碱Ⅰ型树脂，含有［$N^+(CH_3)_3(CH_2CH_2OH)$］的树脂叫强碱Ⅱ型树脂。含有锍基和季磷基的树脂也列入强碱型树脂。含有酸碱两性基团、氧化还原型基团和螯合基团的树脂分别称为两性树脂、氧化还原树脂和螯合树脂。弱酸弱碱的两性树脂可用热水再生，故弱酸弱碱的两性树脂又称热再生树脂。其他树脂通常都可以用酸、碱、盐再生。

根据合成方法，可以将离子交换树脂分成缩聚型和加聚型两大类。缩聚型指离子交换树脂或其前体是通过单体逐步缩合聚合形成的。缩合聚合有时有简单的小分子如水副产物生成，例如甲醛与苯酚或甲醛与芳香胺的缩聚产物。缩合聚合也可能没有小分子副产物生成，像多乙烯多胺与环氧氯丙烷反应形成带有氨基的交联聚合物，聚合过程中虽然没有小分子的形成，但聚合是逐步聚合过程。加聚型指离子交换树脂或其前体是通过含烯基的单体与含双烯基或多烯基的交联剂通过自由基共聚合形成的。如由苯乙烯与二乙烯苯的共聚物合成的离子交换树脂。

根据我国 1998 年制定的国家标准《离子交换树脂产品分类、命名及型号》，将离子交换树脂依功能基的性质不同，分为强酸、弱酸、强碱、弱碱、螯合、两性及氧化还原等七类，见表 6.2-1。

表 6.2-1　离子交换树脂的种类

分类名称	功能基	分类名称	功能基
强酸	磺酸基	螯合	胺羧基
弱酸	羧酸基、膦酸基	两性	强碱－弱酸
强碱	季铵基	氧化还原	弱碱－弱酸
弱碱	伯、仲、叔氨基		硫醇基、对苯二酚基

在这种分类方法中氧化还原树脂已明确归属于离子交换树脂，但实际上氧化还原树脂应该是电子交换树脂。现在国内外许多离子交换树脂的专著中将在离子交换树脂基础上发展起来的许多其他功能高分子材料，如吸附树脂、螯合树脂、聚合物固载催化剂、高分子试剂、固定化酶、氧化还原树脂、离子交换纤维和离子交换膜等都纳入在其中，大大扩大了离子交换树脂的范畴。

1.2　名称及命名方法

根据国家标准和行业标准，对离子交换树脂的命名作了如下规定：离子交换树脂的全名由分类名称、骨架（或基团）名称和基本名称排列组成。其基本名称为离子交换树脂。凡分类中属酸性的，在基本名称前加"阳"字；凡分类中属碱性的，在基本名称前加"阴"字。为了区别离子交换树脂产品中同一类中的不同品种，在全名前必须加型号。离子交换树脂的型号由三位阿拉伯数字组成。第一位数字代表产品的分类（分类代号如表 6.2-2 所示）；第二位数字代表骨架结构（骨架代号如表 6.2-3 所示）；第三位数字为顺序号，用于区别基团、交联剂等的不同。

表 6.2-2　离子交换树脂的分类代号

代号	0	1	2	3	4	5	6
分类	强酸性	弱酸性	强碱性	弱碱性	螯合性	两性	氧化还原性

表 6.2-3　离子交换树脂的骨架代号

代号	0	1	2	3	4	5	6
骨架名称	苯乙烯系	丙烯酸系	酚醛系	环氧系	乙烯吡啶系	脲醛系	氯乙烯系

对于凝胶型离子交换树脂，往往在上述的三位数字后面用"×"与一个阿拉伯数字相连，此数字是以质量分数表示的交联度。对于大孔型离子交换树脂，在上述的三位数字前加"D"（"大"字的声母），示意见图 6.2-1：

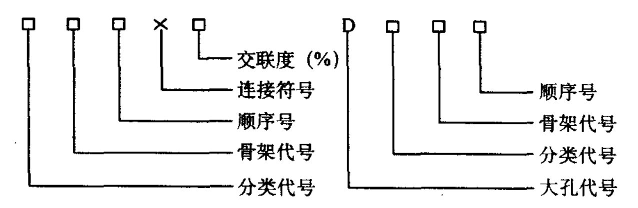


图 6.2-1　凝胶型离子交换树脂及大孔型离子交换树脂的命名示意图

例如，型号 001×7 表示的是交联度为 7 的强酸性苯乙烯型阳离子交换树脂。型号 201×8 表示的是交联度为 8 的强碱性苯乙烯型阴离子交换树脂。交联度是一个百分数。这里，交联度 7 与 8 是指 7% 与 8%。

1.3　性能

各种类型的离子交换树脂相当于各种酸和碱，螯合树脂、氧化还原树脂相当于通常的络合试剂和氧化还原剂。但离子交换树脂及吸附树脂又不同于一般的酸、碱、络合剂、氧化还原剂、活性炭和分子筛，这与它们的物理、化学性能有关：它们都是具有立体结构和不溶不熔的高分子化合物，其交换与吸附是可逆的，它们经交换与吸附后可以再生。因此，离子交换树脂能反复再生、重复使用，使用寿命长，经济效益高，在水处理、环境保护、混合物分离和纯化、合成化学及医学生物工程等领域有广泛的应用。

1.3.1　物理性能

离子交换树脂的物理性能包括外观、化学稳定性、热稳定性和力学稳定性等方面。

在外观上，离子交换树脂的形状、颜色随种类、制备方法及用途的不同差异很大，但一般都制成粒径为 0.04～1.2 mm的胶状球粒，以增大表面积，提高强度，减少使用过程中对流体的阻力。

离子交换树脂在化学稳定性方面通常对酸的稳定性较高，耐碱性稍差。阴离子交换树脂对碱都不很稳定，交联度低的树脂长期放在强碱中容易破裂溶解，所以通常都以比较稳定的氯型储存树脂。阳离子交换树脂也有类似情况。各种树脂耐氧化性能差别很大，主要与骨架结构的类型和交联度有关，通常交联度越高耐氧化性越好。在各种类型骨架树脂



中聚苯乙烯树脂耐氧化性能较好。孔结构对离子交换树脂化学稳定性也有影响。大孔型树脂耐酸、碱及耐氧化性能均比凝胶型树脂强。

离子交换树脂干树脂在空气中受热容易使骨架及功能基降解破坏。树脂耐热性随离子存在的类型不同有很大差异，通常盐型比酸型和碱型稳定。例如，钠型磺化聚苯乙烯阳树脂可在150℃下使用，而其氢型使用温度低于100~120℃。阴树脂耐热性能较差，氯型树脂只能耐热80~100℃。离子交换树脂的热稳定性与其结构有密切关系。普通凝胶型树脂使用上限温度比大孔型树脂低；由于交换基团不同，聚苯乙烯强碱性Ⅰ型树脂比Ⅱ型树脂热稳定性好。

离子交换树脂的力学稳定性包括力学强度、耐磨、耐压及耐渗透压变化等，是树脂的重要使用性能指标，在流动系统中这些指标更重要。树脂力学稳定性随其交联度提高而增强，同合成的原料及工艺条件也有关。树脂受氧化后力学强度会下降，特别是强酸性阳树脂易于被氧化。强碱性阴树脂则易于吸附有机物而被污染，使其力学强度降低。一般大孔型树脂的力学性能优于凝胶型树脂。

由于离子交换树脂的骨架是高分子聚合物，所以射线作用可能引起辐射破坏。离子交换树脂抗辐射能力的一般规律大致是：阳离子树脂优于阴离子树脂；高交联度树脂优于低交联度树脂；交联均匀的树脂优于交联均匀性差的树脂。

此外，由于树脂结构的孔隙中总含有一定量水分，当温度低于0℃时，因结冰产生的体积变化可能使树脂破裂。因此，树脂储存时应注意防冻。

粒度是离子交换树脂的一个物理性能指标，工业上常用“目数”表示树脂粒径的大小。树脂的粒度用标准筛进行筛分测定，商品树脂一般给出的是粒度范围。为了比较树脂的粒度，使用有效粒径和均匀系数两项数值。有效粒径是指颗粒总量的10%通过而90%保留的筛孔孔径；均匀系数是指通过60%球粒的筛孔孔径与通过10%球粒的筛孔孔径的比值。均匀系数反映树脂粒度的分布情况，其值愈小表示粒度分布愈均匀。

离子交换树脂是多孔性物质。多孔物质的堆积体积 $V_{堆}$ 由三部分组成：颗粒粒间的空隙体积 $V_{空}$，颗粒内部的孔洞体积 $V_{孔}$ 及颗粒骨架的体积 $V_{真}$。

因此，离子交换树脂的密度有三种：堆积密度、表观密度和真密度。

堆积密度 $\rho_{堆}$，也称视密度，是指每单位体积中树脂的重量，它包括了树脂的颗粒间隙。其测定方法是将干燥至恒重的 W 克树脂装入一小量筒中，经小心敲打 实至体积不变时读出体积刻度数 V 毫升，按式（6.2-1）计算：

$$\rho_{堆} = \frac{W}{V_{堆}} \qquad (6.2\text{-}1)$$

树脂的堆积密度与树脂的颗粒大小和形状有关，因为不同粒度的树脂有不同的颗粒间隙。

在离子交换树脂的实际应用中，湿态树脂的堆积密度具有更重要的意义。湿态树脂的堆积密度是指树脂在水中溶胀状态下单位体积中树脂的重量，其测定方法与干态树脂的测定方法相同。

表观密度 $\rho_{表}$ 是指单位表观体积（mL）树脂的重量，它包括颗粒内部的微孔、中孔和大孔的体积，但不包括粒间空隙体积。使用汞比重瓶法测定，其原理是利用汞的表面张力大，不浸润树脂表面，接触角大，不能进入树脂内部的孔隙之中而进行的。因此，在一固定容积的比重瓶内，测定完全充汞的重量，然后再测定加有树脂样品和充汞的重量，算出树脂的体积和原样品的重量即可求出树脂的表观密度，按式（6.2-2）计算：

$$\rho_{表} = \frac{W}{V_{孔} + V_{真}} = \frac{13.546W}{g_1 - (g_2 - W)} \qquad (6.2\text{-}2)$$

式中，W 为树脂样品重量，g；g_1 为比重瓶和汞的重量，g；g_2 为比重瓶、树脂样品和汞的总重量，g；13.546 为5℃下汞的密度。

真密度 $\rho_{真}$，也称树脂的骨架密度，是指树脂骨架本身的密度。其测定方法是使用能与树脂骨架互相浸润，能渗入树脂内部孔隙但又不与树脂发生溶胀作用的液体和比重瓶法。所用的液体一般是正庚烷、正己烷、环己烷。例如以正庚烷为测定介质时，在比重瓶内准确称取一定量的树脂样品，加入一定量的正庚烷浸泡4~6 h，然后把正庚烷加到比重瓶的刻度处，准确称量。同样方法做一空白试验，按式（6.2-3）计算：

$$\rho_{真} = \frac{W}{V_{真}} = \frac{\rho_{庚} W}{g_1 - (g_2 - W)} \qquad (6.2\text{-}3)$$

式中，W 为树脂样品重量，g；g_1 为比重瓶和正庚烷重量，g；g_2 为比重瓶、树脂样品和正庚烷的总重量，g；$\rho_{庚}$ 为正庚烷在测定温度下的密度。

孔容和孔度对于多孔树脂是具有实际意义的性能指标。已知表观密度 $\rho_{表}$ 和真密度 $\rho_{真}$ 后，即可算出孔容和孔度。

孔容 $V_{孔容}$ 是指单位重量干树脂内孔洞的体积（mL/g），按式（6.2-4）计算：

$$V_{孔容} = \frac{1}{\rho_{表}} - \frac{1}{\rho_{真}} \qquad (6.2\text{-}4)$$

孔度 $P_{孔度}$ 是指树脂内孔洞体积占树脂（干）本身体积的百分数，按式（6.2-5）计算：

$$P_{孔度} = 1 - \frac{\rho_{表}}{\rho_{真}} \times 100\% \qquad (6.2\text{-}5)$$

在电子显微镜下直接观察时可看到树脂的孔是由形状很不规则，大小不均匀的孔道组成的，很难用孔径这一参数来描述，更不能进行精确的测量。因此，人们把复杂的孔简化为圆筒孔模型，即所有的孔是有一平均半径 $\bar{r}$，长度为 l 的圆筒孔。这时，孔体积（孔容）$V_{孔容}$ 的值为 $\pi \bar{r}^2 l$，比表面积 $S = 2\pi \bar{r} l$，因此，由孔体积和比表面积可计算得到树脂的平均孔径：

$$\bar{r} = \frac{2V_{孔容}}{S} \qquad (6.2\text{-}6)$$

除平径孔径外，孔径分布也是被用来描述大孔树脂孔结构特性的重要参数。孔径分布是指孔体积按孔径分布的状况，一般用微分或积分曲线表示。测定方法有毛细管凝聚法、热孔计法、X射线小角散射法、压汞法、氮吸附法和体积排除色谱法（凝胶渗透色谱法）及反相体积排除色谱法（反相凝胶渗透色谱法）。其中压汞法、氮吸附法和反相凝胶渗透色谱法用得最多。

压汞法测定的基础是把汞压入多孔物质的孔洞时，所施加的压力与孔洞大小间所具有的函数关系。压力越大，汞可进入的孔越小，从压力与孔径的关系可得到孔径分布曲线。用压汞法测定大孔树脂的孔分布时，压力过高，树脂骨架被压缩变形，使结果产生偏差，因此只适合于较大孔径范围的测定。

氮吸附法测定孔分布，是利用氮气于液氮温度及较高的相对压力下，在多孔物质孔洞中的吸附凝聚作用来进行的。发生凝聚作用的孔的半径与氮的相对压力间存在一定的关系，以此为基础可测定孔分布曲线。氮吸附法测定孔分布一般只限于较小的孔径范围。

反相凝胶渗透色谱法可测定500 nm以下孔径范围内的分布。孔径500 nm以下的很大区间，正好是在压汞法和氮吸附法的测定范围之外，因此弥补了上述两种方法的不足。同时，反相凝胶渗透色谱法对测定溶胀状态下大孔树脂的孔

结构有特别的意义。

比表面积是树脂重要的性能参数之一，其含义是指每克树脂所具有的面积（m^2）数，即每克树脂所具有的内、外表面积的总和（m^2/g）。表面积的测定方法有多种，最常用的是基于 BET 原理的低温氮吸附法，吸附量按 BET 公式（6.2-7）计算：

$$\frac{P}{V(P_0-P)}=\frac{1}{V_m C}+\frac{C-1}{V_m C}\times\frac{P}{P_0} \qquad (6.2\text{-}7)$$

式中，V 为平衡吸附量；V_m 为单分子层吸附量；P 为吸附平衡时的气体压力；P_0 为吸附温度下的吸附质的饱和蒸汽压；C 为常数。

以 $P/[V(P_0-P)]$ 对 P/P_0 作图为一直线，从该直线的截距和斜率可求得 V_m（mL）。样品的比表面积 S 按式（6.2-8）计算：

$$S=\frac{4.36\times V_m}{W} \qquad (6.2\text{-}8)$$

式中，W 为树脂样品重量，g；4.36 为以每个氮分子截面积 1.62 nm 及阿佛加德罗常数等计算得到的常数。

含水量是离子交换树脂的重要性能指标之一，主要由树脂的骨架结构，如交联度、孔度及功能基的性质和数量所决定。树脂含水量是指达溶胀或吸收平衡时树脂所含水量的百分数。对于在 105～110℃下连续干燥不发生化学变化的离子交换树脂的含水量可按国标 GB/T 5757—1986 的方法测定。将吸水量达平衡状态的离子交换树脂置于一支带有玻璃砂过滤板的离心管内，然后放在电动离心机中以（2 000 ± 200）r/min 的速度离心 5 min，除去树脂颗粒外的水分。取出离心管内的树脂样品，分别放入到已恒重的两个具塞称量瓶中称重，将这两个称量瓶敞盖放入烘箱中，在（105 ± 3）℃烘干 2 h。将盖严的称量瓶在干燥器中冷到室温后称量，按式（6.2-9）计算树脂的含水量：

$$X=\frac{m_2-m_3}{m_2-m_1}\times 100\% \qquad (6.2\text{-}9)$$

式中，m_1 为空称量瓶重量，g；m_2 为烘干前树脂和称量瓶的重量，g；m_3 为烘干后树脂和称量瓶的重量，g。

应该注意的是，氢氧型阴离子交换树脂在 105～110℃不稳定，其含水量的测定不能用上述方法。氢氧型阴离子交换树脂的含水量是指用氢氧化钠溶液将阴离子交换树脂的全部强碱基团转化成氢氧型，弱碱基团转化为自由胺型后的离子交换树脂颗粒内所含的平衡水量。其测定法与上法略有差别，需按国标 GB/T 5759—2000 的方法进行测定。在一含水量测定器（带玻璃砂芯和活塞的玻璃柱）内准确称取约 1 g 离心脱水的氢氧型强碱性阴离子交换树脂样品，用 1 mol/L HCl 将树脂转成氯型，用无水乙醇洗涤。然后在（105 ± 3）℃下烘 2 h，将盖严的称量瓶在干燥器中冷到室温后称重，按式（6.2-10）计算树脂的含水量：

$$X=\left\{1-\left[\frac{m_3-m_1}{m_2-m_1}\right]-\left(36.5-\frac{E_2}{E_1}\times 18\right)\times E_1\times 10^{-3}\right\}\times 100\% \qquad (6.2\text{-}10)$$

式中，m_1 为含水量测定器重量，g；m_2 为烘干前树脂和含水量测定器重量，g；m_3 为烘干后树脂和含水量测定器重量，g；E_1 为阴离子交换树脂湿基全交换容量，mmol/g（另测）；E_2 为强碱基团交换容量，mmol/g（另测）。

1.3.2 化学性能

离子交换树脂能够得到广泛的应用与其化学性能即能进行离子交换反应并具有离子交换选择性有关。

离子交换反应是离子交换树脂最基本、最重要的性能。在电解质溶液中离子交换树脂的功能基发生解离，可动的反离子与溶液中扩散到功能基附近的同类离子进行化学交换。

离子交换反应的主要类型有：中性盐分解反应、中和反应以及复分解反应。

中性盐分解反应：

$$R—SO_3^- H^+ + Na^+ Cl^- \rightleftharpoons R—SO_3^- Na^+ + H^+ Cl^- \qquad (6.2\text{-}11)$$

$$RNHOH + Na^+ Cl^- \rightleftharpoons 7RNHCl + NaOH \qquad (6.2\text{-}12)$$

中和反应：

$$R—SO_3^- H^+ + Na^+ OH^- \rightleftharpoons R—SO_3^- Na^+ + H_2O \qquad (6.2\text{-}13)$$

$$RNHOH + H^+ Cl^- \rightleftharpoons RNHCl + H_2O \qquad (6.2\text{-}14)$$

$$RCOOH + NaOH \rightleftharpoons RCOONa + H_2O \qquad (6.2\text{-}15)$$

$$RNH_3OH + H^+ Cl^- \rightleftharpoons RNH_3Cl + H_2O \qquad (6.2\text{-}16)$$

复分解反应：

$$RSO_3Na + KCl \rightleftharpoons RSO_3K + NaCl \qquad (6.2\text{-}17)$$

$$RNHCl + NaBr \rightleftharpoons 7RnHBr + NaCl \qquad (6.2\text{-}18)$$

$$R—(COONa)_2 + CaCl_2 \rightleftharpoons R—(COO)_2Ca + 2NaCl \qquad (6.2\text{-}19)$$

$$R—NH_3Cl + NaBr \rightleftharpoons RNH_3Br + NaCl \qquad (6.2\text{-}20)$$

离子交换反应一般是可逆的，反应方向受树脂交换基团的性质和含量、溶液中离子性质和浓度、溶液 pH 值、温度等因素的影响。各类树脂的交换基团性质不同，因而进行离子交换反应的能力也不同。强酸、强碱性树脂能发生中性盐分解反应，而弱酸、弱碱性树脂基本没有这种反应。各种树脂都能进行中和反应，但强型树脂的反应能力比弱型树脂强。

反映离子交换树脂对离子的交换吸附能力的重要指标是交换容量。交换容量也叫交换量，是指一定数量的离子交换树脂所带的可交换离子的数量。随着测定方法和计算方法的不同，同时为了使用方便，离子交换容量还可用总交换量、解盐交换量、弱酸及弱碱交换量、表观交换量、工作交换量、穿漏交换量、再生交换量、吸附量及全交换量等方式来表示。其中最常用来表示离子交换树脂质量指标的有总交换量、解盐交换量、表观交换量、工作交换量、穿漏交换量和再生交换量。

总交换量是指经干燥恒重的单位重量或单位体积在水中所具有的可交换的离子的总数。它反映了离子交换树脂的化学结构特点，是其质量的主要标志。对于强酸和强碱树脂，其总交换量一般与元素分析所测得的功能基的数量相当。

解盐交换量是反映离子交换树脂酸碱性强弱的标志。如 H^+ 型的强酸树脂和 OH^- 型的强碱树脂各自能将中性的氯化钠水溶液分解转化为 HCl 型的酸性溶液和 NaOH 型的碱性溶液，这也是测定强酸性和强碱性离子交换树脂交换量的方法之一。

表观交换量是指在某实验条件下所表现出来的离子交换量。若功能基未完全电离，或树脂孔径太小，离子不易扩散，进行交换的条件下所测得的交换量会低于总交换量。在树脂粒度较小，同时会伴有吸附作用发生时，其表观交换量往往会大于总交换量。

工作交换量是指离子交换树脂在一定的工作条件下表现出的交换量，它是离子交换树脂实际交换能力的量度。树脂的工作交换量不仅同其结构有关，而且同溶液组成、流速、温度、流出液组成及再生条件等因素有关。在一定的工作条件下，交换基团可能未完全电离，故工作交换量一般小于总交换量。一种树脂的工作交换量可在模拟离子交换树脂实际工作条件下测得。因此，在表示树脂工作交换量时，必须指明工作条件和贯流点。在实际应用中，工作交换容量意义更大。

穿漏交换量是指使用离子交换柱进行离子交换时，在流出液中出现需要除去的离子时所表现出的树脂交换量，这种交换量一般随操作条件变化而变化。在出现离子穿透时，树脂上的功能基的离子交换并未达到平衡。因此，它的交换量



总是小于总交换量。

在被处理的流出液达到穿漏点时，离子交换树脂就要进行再生。再生的基本原理是利用离子交换的逆反应加入再生剂使交换饱和的基团复原。在实际应用中出于经济的原因，常常不使离子交换树脂的被饱和基团全部再生恢复，而只控制再生一部分。因此，再生剂的用量对树脂的工作交换量影响很大。

再生交换量是离子交换树脂在指定再生剂用量条件下的交换容量。

离子交换树脂的交换容量测定，可以采用直接酸碱滴定或 pH 计指示滴定。对于强酸和强碱离子交换树脂，多数采用解盐法测定。

新鲜强酸树脂用解盐法测得的交换量与其总交换量是一致的。经长期使用后树脂因受到氧化会出现弱酸基团(—COOH)。强酸树脂中的弱酸基团的交换量可在解盐法测定交换量后用酸碱滴定法测定，测得的弱酸交换量与解盐法测得的交换量之和为强酸树脂的总交换量。强碱树脂在生产及使用过程中都可能产生少量弱碱基团。这类弱碱基团也可在解盐法测定交换量后进一步用酸碱滴定法测定，将测得的两种交换量相加，即得强碱树脂的总交换量。强碱树脂的总交换量也可用酸碱滴定法一次测得。

弱酸、弱碱树脂的交换量可用酸碱滴定法测定。弱酸树脂测定交换量时，树脂先充分转化成 H 型，然后在过量 NaOH 标准溶液中浸泡。通过用 HCl 标准溶液滴定 NaOH 浸泡液，可计算得到弱酸树脂的交换量。同样，转化成氢氧型的弱碱树脂用过量 HCl 标准溶液浸泡，然后用 NaOH 标准溶液滴定 HCl 浸泡液，可计算得到弱碱树脂的交换量。弱酸、弱碱树脂用酸碱滴定法测得的交换量与其总交换量一致。

阳离子交换树脂的交换容量直接酸碱测定方法为：准确称取预处理成 H 型的阳离子交换树脂约 1.5 g 和 2 g 各两份置于三角瓶中。在 1.5 g 样品的三角瓶中移入 0.1 mol/L NaOH 标准溶液 100.0 mL，一定温度下（强酸性阳离子交换树脂为室温，弱酸性阳离子交换树脂为 60℃）浸泡 2 h。从中取出25.00 mL上清液，用 0.1 mol/L HCl 标准溶液滴定之。同时进行空白实验。在 2 g 样品的三角瓶中移入 0.5 mol/L $CaCl_2$ 溶液 100 mL，室温浸泡 2 h。从中取出25.00 mL上清液，用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定之。同时进行空白实验。阳离子交换树脂湿基全交换容量 Q'_T (mmol/g) 为：

$$Q'_T = \frac{4(V_2 - V_1)c_{HCl}}{m_1} \tag{6.2-21}$$

式中，V_1 为滴定浸泡液所消耗的 HCl 标准溶液的体积；V_2 为空白所消耗的 HCl 标准溶液的体积；c_{HCl} 为 HCl 标准溶液的浓度，mol/L；m_1 为树脂样品的质量，g。

阳离子交换树脂全交换容量 Q_T (mmol/g) 为：

$$Q_T = \frac{Q'_T}{1 - X} \tag{6.2-22}$$

式中，X 为含水量。

阳离子交换树脂湿基强酸基团交换容量 Q'_S (mmol/g) 为：

$$Q'_S = \frac{4(V_3 - V_4)c_{NaOH}}{m_2} \tag{6.2-23}$$

式中，V_3 和 V_4 分别为滴定浸泡液及空白所消耗的 NaOH 标准溶液的体积；c_{NaOH} 为 NaOH 标准溶液的浓度，mol/L；m_2 为树脂样品的质量，g。

阳离子交换树脂强酸基团交换容量 Q_S (mmol/g) 为：

$$Q_S = \frac{Q'_S}{1 - X} \tag{6.2-24}$$

阳离子交换树脂弱酸基团交换容量 Q_W (mmol/g) 为：

$$Q_W = Q_T - Q_S \tag{6.2-25}$$

对于弱酸性阳离子交换树脂，其弱酸基团交换容量等于全交换容量。

阴离子交换树脂的交换容量测定方法为：准确称取两份预处理成 OH 型强碱性阴离子交换树脂约 2.5 g 或自由胺型弱碱性阴离子交换树脂约 2 g 置于三角瓶中。移入0.1 mol/L HCl 标准溶液 100.0 mL，在 40℃ 下浸泡 2 h。从中取出 25.00 mL上清液，用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定之。另准确称取两份 OH 型强碱性阴离子交换树脂约 2.5 g 或自由胺型弱碱性阴离子交换树脂约 10 g 置于三角瓶中。移入 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液 100 mL，室温下浸泡 20 min。从中取出 25.00 mL 上清液，用 0.1 mol/L HCl 标准溶液滴定之。

阴离子交换树脂交换容量的计算方法与上面介绍的阳离子交换树脂的交换容量的计算方法类似，不再详细介绍。

离子交换树脂的选择性是指某种树脂对不同离子所表现出来的不同的交换亲和吸附性能。离子交换树脂的选择性与树脂本身所带的功能基、骨架结构、交联度有关，也与溶液中离子的浓度、价数、离子的水合半径的大小、交换体系的 pH 值有关。

树脂对不同离子的交换能力差别可用选择性系数来表示，其数值等于树脂相和溶液相中交换的 A 和 B 离子对的摩尔分数的比。选择性系数测定方法如下：已知交换量的一定重量的树脂与含有已知浓度的 A、B 离子的溶液进行交换，达到平衡后，取出树脂，用滴定或其他物理方法测定溶液中所剩的 A、B 离子的浓度，推算出树脂上 A、B 离子的含量，按式 (6.2-26) 计算树脂的选择性系数：

$$K_A^B = \frac{[R_B][A]}{[R_A][B]} = \frac{[R_B]/[R_A]}{[B]/[A]} \tag{6.2-26}$$

式中，K_A^B 为树脂的选择系数；$[R_A]$ 为达到平衡时结合在树脂上的 A 离子浓度；$[R_B]$ 为达到平衡时结合在树脂上的 B 离子浓度；$[A]$ 为达到平衡时溶液中的 A 离子浓度；$[B]$ 为达到平衡时溶液中的 B 离子浓度。

当 $K > 1$，表明树脂对 B 离子的选择性高于 A 离子；$K = 1$，则选择性相同，此时 A、B 两种离子无法用树脂分离。

影响离子交换树脂选择系数的因素有许多，但已有一些经验规律可循。例如，在室温下稀水溶液中，强酸型阳离子交换树脂总是优先吸附多价离子，$Th^{4+} > Cr^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$；对同价离子而言，当原子序数增加时，离子表面的电荷密度相对减少，离子吸附的水分子也减少，水合离子半径也减少。因此，选择性随着原子序数的增加而增加，随着水合离子半径减少而增加，$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$；$Cs^+ > Ag^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$。羧酸型弱酸性阳树脂同样对多价金属离子选择性高，但它对氢离子的选择性更强，所以用酸进行处理很容易再生：$H^+ > Fe^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$。磺酸树脂、磷酸树脂和羧酸树脂都是阳离子交换树脂，对 H^+ 的选择性和对多价金属离子的选择性顺序为：羧酸树脂 > 磷酸树脂 > 磺酸树脂。弱酸性阳离子交换树脂对 H^+ 的选择性特别强，对多价金属离子的选择性特别大，对能生成络合物的 Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 等有特殊的选择性。在常温下用强碱性阴树脂处理稀溶液时，各离子的选择性次序为：$SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > OH^- > F^-$。强碱Ⅱ型树脂对 OH^- 的选择性要高于强碱Ⅰ型树脂，因此强碱Ⅱ型的再生效率高。对其他各种阴离子的选择性，强碱Ⅰ型树脂要高于强碱Ⅱ型树脂。弱碱阴树脂，对 OH^- 的亲和力很大，甚至大于 SO_4^{2-}；它对阴离子的选择也取决于离子的价态、水合离子的半径、阴离子的结构及阴离子相对应酸的强弱；是游离碱型还是氯型弱碱树脂，它们对



阴离子的选择有明显的差异。

对强酸性阳离子交换树脂而言，酸溶液（盐酸、硝酸、硫酸）的浓度越高，选择性越差；对强碱性阴离子交换树脂来说，高浓度的碱溶液中的不同价数的离子选择性差异减少，甚至会倒过来。因此，可以用高浓度、低价数、原子序数小的 H^+、Na^+、OH^-、Cl^- 等再生剂对树脂进行再生。

一般树脂对尺寸较大的离子，如络阴离子、有机离子的选择性较高。

树脂的骨架结构对离子选择性也有很大影响。树脂交联度增大，选择性增强，但交联度超过 15% 后选择性反而降低。

树脂的选择性对树脂交换效率有很大影响。树脂的选择系数越大，离子的穿漏越少，处理溶液越纯，树脂的实际交换吸附能力也越高。相反，选择系数越大，再生就越不容易。因此，在实际应用中常采取改变浓度或 pH 值的方法，使再生的选择系数降低，达到更完全的再生。

在非水溶液中离子交换树脂体积要收缩，结构更紧密。离子交换树脂在非水溶液中离子交换率度较在水溶液中慢，交换容量也比在水溶液中小。但是，溶剂性质对大孔型树脂交换速率及交换容量的影响较小，所以，在处理非水溶液时，大孔型树脂比凝胶型树脂更适宜。

1.4　功能

离子交换树脂的功能按使用机理可以分为化学功能和物理功能，具体包括离子交换功能、催化功能、吸附功能、脱水和脱色功能。

离子交换功能是离子交换树脂最重要、最基本的功能。离子交换树脂在溶液内的离子交换过程大致如下：溶液内离子扩散至树脂表面，再由表面扩散到树脂内功能基所带的可交换离子附近，经过离子交换反应后，被交换的离子从树脂内部扩散到表面，再扩散到溶液中。

评价离子交换功能指标主要有交换容量和交换反应速率，此外，树脂还应具有良好的力学强度和再生速率等。通常，离子交换树脂的力学强度和交换容量是一对矛盾。为取得最优化条件，通常是在树脂合成中适当控制交联度，并引入较多官能团以提高其交换容量。

离子交换树脂的催化功能体现在它和一般低分子酸、碱一样对某些有机化学反应起催化作用。如阳离子交换树脂可用于催化酯化反应，缩醛化反应，烷基化反应，酯的水解、醇解、酸解等；阴离子交换树脂则对醇醛缩合等反应有催化作用。与一般低分子液体酸、碱催化剂比较，用离子交换树脂作催化剂有许多优点：反应后催化剂只需进行过滤，容易分离，产物纯度高；树脂催化选择性高，有利于减少副反应；催化剂可反复使用，且易实现反应连续化；树脂对设备无腐蚀。其主要缺点是允许使用温度较低。

离子交换树脂除了具有功能基外，还存在骨架结构，能产生氢键、极化、诱导、色散等范德瓦尔斯引力。因而，与溶液接触时，还有从溶液中吸附非电解质的功能。这种功能与非离子型吸附剂的吸附行为有些类似，同时这种吸附作用也是可逆的，可用适当的溶剂使其解吸。例如，强酸型阳离子树脂从水醇溶液中吸附不同结构的醇，由于树脂结构中的非极性大分子链与醇中烷基的作用力随烷基增长而增大，因此对长链烷基醇的吸附更好。大孔型离子交换树脂有更强的吸附功能。它不仅可以从极性溶剂中吸附弱极性或非极性物质，而且可以从非极性溶剂中吸附弱极性物质，还可作为气体吸附剂。

离子交换树脂的功能基的强极性使离子交换树脂有很强的亲水性，因此，干燥的离子交换树脂有很强的脱水功能。离子交换树脂的吸水性与交联度、化学基团的性质和数量等有关。交联度增加，吸水性下降；功能基极性越强，吸水性越强。

离子交换树脂的脱色功能表现在离子交换树脂对色素的吸附，因为色素大多数为阴离子物质或弱极性物质，可用离子交换树脂除去。特别是大孔型树脂具有很强的脱色作用，可作为优良的脱色剂。如葡萄糖、蔗糖、甜菜糖等的脱色精制用离子交换树脂效果很好。与活性炭比较，离子交换树脂脱色剂的优点是反复使用周期长，使用方便。

1.5　选用

在离子交换树脂的实际应用中，选用合适的树脂是很重要的。通常要考虑树脂的交换容量、选择性、再生性能和使用寿命等方面，并根据实际情况综合考虑，权衡决定。一般来说，应选交换容量大、选择性好、交换速率快、强度高、易再生、价廉易得的树脂。

首先进行离子交换树脂种类的选择。被分离组分是阳离子，如无机阳离子、有机碱阳离子、络合阳离子时，可用阳离子树脂分离；被分离组分是阴离子，如无机阴离子、有机酸阴离子、络合阴离子时，可用阴离子树脂处理。对两性氨基酸的提取，可根据其等电点调整溶液 pH 值，分别选用阳离子或阴离子交换树脂。例如，谷氨酸在大于等电点 pH 值 3.22 时，以阴离子形式存在，可用阴离子树脂提取；在 pH 值低于 3.22 时，谷氨酸以阳离子形式存在，可用阳离子树脂处理。因常规树脂骨架疏水且电荷密度较大，易使蛋白质类不稳定性生物高分子产生不可逆变性，因此，分离蛋白质类化合物宜选用大孔型树脂。在大量的一价金属离子存在下除去二价及二价以上的金属离子，可选用含有亚氨二乙酸基、氨基磷酸螯合基的螯合树脂。在催化化学反应中应选用强酸、强碱树脂或专用催化树脂；在分离生化药物时，要选用具有能与生化物质作用的功能基的树脂。

在选定离子交换树脂的类型后，还要选择合适的功能基团与使用的离子形式。

功能基团的选择以交换离子亲和力强弱、选择性大小为依据，兼顾交换能力和再生能力。一般地说，对于交换能力高的物质，如对链霉素、有机碱、二价及二价以上的阳离子，应选用弱酸性阳离子交换树脂，这既有利于交换，也易于洗脱再生。在中性盐溶液中要完全除去其中的阳离子与阴离子，可用强酸性阳离子树脂与强碱性阴离子树脂，例如，要求完全除去 Ca^{2+}、Mg^{2+} 时，可用强酸性阳离子树脂；若只要求部分除去其中阳离子与阴离子，则可用弱酸、弱碱树脂，或强酸、弱碱树脂，或弱酸、强碱树脂。对 pK_a 值大于 5 的弱酸如硅酸、碳酸、硼酸、氢氰酸、氢硫酸，它们不与弱碱树脂作用，能与强碱树脂作用，洗脱也易于进行；但对于 SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、Cl^-、NO_3^- 选用弱碱树脂更合适。

离子交换树脂离子型式的选择与被分离物质的性质有关。例如，葡萄糖与果糖的分离可用钙型阳离子树脂，因为果糖与钙离子之间通过羟基可形成配位络合物，从而果糖与水进行配位交换，实现葡萄糖与果糖的分离。离子型式的选择更与交换体系的性质有关。例如对中性盐溶液，如果在交换后，体系中生成盐，选用盐型的弱酸或弱碱树脂是最好的，这不仅是因弱酸弱碱树脂的交换量大、洗脱容易，而且体系的 pH 值不变，有利于交换平衡向正方向移动。若选用游离酸、游离碱型树脂，交换后生成酸或碱使平衡向左，不利于交换的进行；交换前后树脂体积变化很大，将降低树脂使用寿命；交换产生酸或碱，对设备带来不利。若将游离酸和游离碱型树脂组成混床，生成的酸和碱立即中和，交换反应仍向右移动，有利于交换反应的进行。

在考虑了离子交换树脂种类、合适的功能基团和离子型



式基础上，还要考虑的方面包括交换容量、选择性与交换速率、强度与稳定性、洗脱与再生等离子交换树脂性能。

通常，树脂容量越大越好，因为容量大则用量少、投资省，且设备紧凑、体积小。在料液浓度相同时，单位体积树脂处理的料液量大，洗脱、再生时的试剂消耗也低。

作为分离、提取的一种手段，树脂的选择性与交换速率越高越好。选择性高则分离效果好，设备效率高，可减少设备级数与高度。考虑树脂选择性，也应同时考虑再生效果与交换速率的制约。

选择强度高与稳定性好的离子交换树脂，可以耐冷热、干湿、胀缩的变化，不破碎、不流失，耐酸碱、耐磨损，抗氧化、抗污染，因而可以延长使用周期，降低成本。

一般来说，某离子越易被树脂吸附，则洗脱也就越困难。考虑吸附时，也应同时考虑洗脱与再生，有时为了兼顾洗脱操作，不得不放弃高容量或选择性，也就是全面考虑后有时宁可选用吸附性能略差一点的树脂。

1.6 应用

离子交换树脂的工业性应用是从水处理开始的，几乎与它的合成是同步的，应用领域的不断开拓和应用技术的不断发展，有力地推动着离子交换树脂持续不断的发展。现在，离子交换树脂的应用已发展到工业、农业、国防和高科学技术领域，主要包括水处理和环境科学、合成化学、混合物分离和纯化等方面。

1）水处理　离子交换树脂在水处理中的用量是最大的，至今，离子交换法仍然是最主要、最先进和最经济的水处理技术。

依据对水质的不同要求，处理技术各有差异。水处理包括水质的软化、水的脱盐和高纯水的制备等。

天然水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 如进入锅炉中，在高温下则会生成碳酸钙、硫酸钙、硅酸钙、氢氧化镁和硅酸镁等难溶化合物，并沉积而形成水垢，不仅增加锅炉运行成本，还可能造成锅炉爆炸的危险。因此，天然水进入锅炉前必须除去 Ca^{2+}、Mg^{2+}，这个过程称为水的软化。原水经过钠型阳离子交换树脂层时，水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与树脂上的 Na^{+} 进行交换，使 Ca^{2+}、Mg^{2+} 从原水中除去，使水质得到软化。饱和的树脂用 NaCl 溶液再生后可反复使用。通常经过钠型树脂床处理，原水中残余硬度可降至 0.05 mmol/L 以下，有时，可使硬度值降为零。

水在软化过程中仅硬度降低，而总的含盐量不变。去除或减少了水中强电解质的水称为脱盐水。脱盐水中剩余盐的含量约为 1～5 mg/L，其 25℃水的电阻率为 $0.1\times10^6 \sim 1.0\times10^6\ \Omega\cdot cm$。若不仅除去全部强电解质，而且将硅酸及 CO_2 等弱电解质也去除到一定程度，使水中的剩余总盐量在 0.1 mg/L以下，电阻率达到 $1.0\times10^6 \sim 10\times10^6\ \Omega\cdot cm$，则称为纯水。将几乎所有的电解质全部去除，还将不解离的胶体、气体及有机物去除到更低水平，使含盐量达0.1 mg/L以下，电阻率在 $10\times10^6\ \Omega\cdot cm$ 以上，则称为高纯水。

2）环境保护　离子交换树脂在环境保护领域的应用十分广泛，在废水、废气的浓缩、处理、分离、回收及分析检测上都有重要应用。现在，离子交换树脂法已成为处理水量大、浓度低的各种工业废水的最佳方法之一，普遍用于电镀废水、造纸废水、矿冶废水、生活污水、影片洗印废水、工业废气等的治理以及污染水质中各种物质的回收、利用。例如，影片洗印废水中的银是以 $Ag(SO_3)_2^{3-}$ 等阴离子形式存在的，使用Ⅱ型强碱性离子交换树脂处理后，银的回收率可达90%以上，既节约了大量的资金，又使废水达到了排放标准。

3）海洋资源利用　使用离子交换树脂可以从海水制取淡水，也可从许多海洋生物如海带中提取碘、溴、镁等重要化工原料。

4）化学合成　离子交换树脂在有机合成中的应用在 Merrifield 固相肽合成法发表以后得到了空前的发展。离子交换树脂催化的反应已由最初的催化酯化反应，酯和蔗糖的水解反应为主扩展到烯类化合物的水（醇）合，醇（醚）的脱水（醇），缩醛（酮）化，芳烃的烷基化，链烃的异构化，烯烃的齐聚和聚合、加成、缩合等反应。离子交换树脂作为催化活性部分的载体用于制备固载的金属络合物催化剂，阴离子交换树脂作为相转移催化剂等也在有机合成中得到了广泛的应用。目前，利用强酸离子交换树脂催化的反应已由实验室研究发展到大规模的工业应用。

H 型强酸性阳离子交换树脂和 OH 型强碱性阴离子交换树脂为固体强酸和强碱，其酸性和碱性分别与无机强酸如硫酸的酸性和无机强碱如氢氧化钠的碱性相当，因此可以代替无机强酸和无机强碱作为酸、碱催化剂。使用离子交换树脂作为酸、碱催化剂的优点有：避免了无机强酸、强碱对设备的腐蚀；催化反应完成后，通过简单的过滤即可将树脂与产物分离，避免了麻烦的从产物中去除无机酸、碱的过程；避免了废酸、碱对环境的污染；H 型强酸性阳离子交换树脂作为催化剂时，避免了使用浓硫酸时的强氧化性、脱水性和磺化性引起的不必要的副反应；另外，由于离子交换树脂的高分子效应，通过调整树脂的结构，有时树脂催化的选择性和产率会更高。离子交换树脂作为催化剂缺点是：树脂的热稳定性较低，限制了其高温下的应用；价格较昂贵，一次性投资较大。

离子交换树脂的功能基连接作为试剂的基团后，可以当作有机合成的试剂，成为高分子试剂，用来制备许多新的化合物。这种方法具有控制及分离容易、副产物少、纯度高等特点，目前在有机化合物的酰化、过氧化、溴化二硫化物的还原、大环化合物的合成、肽键的增长、不对称碳化合物的合成、羟基的氧化等方面都已取得显著的效果。

5）冶金工业　在铀、钍等超铀元素、稀土金属、重金属、轻金属、贵金属和过渡金属的分离、提纯和回收方面，离子交换树脂均起着十分重要的作用。

离子交换树脂还可用于选矿。在矿浆中加入离子交换树脂可改变矿浆中水的离子组成，使浮选剂更有利于吸附所需要的金属，提高浮选剂的选择性和选矿效率。

6）原子能工业　离子交换树脂在原子能工业上的应用包括核燃料的分离、提纯、精制和回收等。用离子交换树脂制备高纯水，是核动力用循环、冷却、补给水供应的唯一手段。离子交换树脂还是原子能工业废水去除放射性污染处理的主要方法。

7）食品工业　近年来离子交换树脂在食品工业中的用量增加很快，在制糖、酿酒、烟草、乳品、饮料、调味品等食品加工中都有广泛的应用，主要包括某些食品及食品添加剂的提纯分离、脱色脱盐、果汁脱酸脱涩等。

通过发酵法制备味精、柠檬酸、酒石酸、赖氨酸等时，可通过离子交换用离子交换树脂进行分离纯化，甜叶菊糖苷脱色、蔗糖脱色、酶法生产葡萄糖的脱色等都可用离子交换树脂。如用 Cl 型强碱性阴离子交换树脂在 70～75℃使蔗糖糖浆脱色，同时也除去了糖浆中的硫酸根和磷酸根。

利用离子交换树脂可以很方便地改进水质用于酿酒。利用大孔型树脂，可进行酒的脱色、去浑，去除酒中的酒石酸、水杨酸等杂质，提高酒的质量。酒类经过离子交换树脂能去除铜、锰、铁等离子，可以增加储存稳定性。还可以利用离子交换树脂功能基的特性，调节酒的酸、碱性，调节味与香，增加醇厚味道。

用离子交换树脂可调节乳品的组成，增加乳液的稳定



性，延长存放时间。用它来控制调节牛奶中钙的含量，可使牛奶成分更接近人乳。此外，用离子交换树脂来除去乳晶中离子性杂质，如锶（Sr）、碘（I）等污染物。

8）医药卫生　离子交换树脂在医药卫生中的应用包括药物的分离、提纯，医疗诊断，药物分析鉴定等方面。

离子交换树脂在制药行业中的应用是可离子化的药品通过离子交换进行提纯分离，去除可离子化的色素、盐等杂质。最典型的应用是抗生素的分离纯化。大部分抗生素是由发酵法生产的，在发酵液中，抗生素的浓度很低，而且含有色素、盐等杂质。通过离子交换，可得到高收率、高纯度的抗生素。如链霉素的生产中使用弱酸性阳离子交换树脂使其浓缩、纯化，再用伯胺型树脂进行最后的纯化，工艺简单，产品纯度高。

离子交换树脂本身可作为药剂内服，具有解毒、缓泻、去酸等功效，可用于治疗胃溃疡、促进食欲、去除肠道放射物质等。

对于外敷药剂，用离子交换树脂粉末可配制软膏、粉剂及婴儿护肤用品，用以吸除伤口毒物和作为解毒药剂。

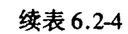
将各种药物吸附在离子交换树脂上，可有效地控制药物释放速率，延长药效，减少服药次数。利用离子交换树脂吸水后体积迅速膨胀的特点，将其与药剂混合制成药片，服后药剂可迅速胀大崩解，更快更好地发挥药物的作用。

离子交换树脂还是医疗诊断、药物分析鉴定的重要药剂，如血液成分分析、胃液鉴定、药物成分分析等。它具有检测速度快、干扰少等优点。

表 6.2-4 为国内外常用的离子交换树脂。

表 6.2-4　国内外常用的离子交换树脂

视密度 /g·L^{-1}	含水量(质量分数)/%	溶胀变化 /%	最高操作温度/℃	pH 值范围	交换容量/mmol·mL^{-1}		附　注
					干树脂	湿树脂	
750～850	45～55		120	0～14	4.2 以上		
850	44～48	5～7	120	0～14	4.2～5.2	1.9	交联度为 8%
870	36～40	4～6	120	0～14	4.3～4.8	2.20～2.30	
840	45～43	5～7	120	0～14	4.7	1.80	
800～900		5～7	120	0～14		2.20	
800～840	43～50	5～7	120	0～14		1.90	
800～850	44～43	5～7	120	0～14	4.8		交联度 8%
800～860			120	0～14	4.5	1.80	
845		4～9	120	0～14		1.80	
	50	5	120	0～14		2.00	
860	43～46		120	0～14		2.10	
800	46～51	3～5	150	0～14		1.75	该树脂有良好物理性能，含 DVB20%以上
800	45～50	3～5	135	0～14		1.75	该树脂既有凝胶型树脂的高交换量，又有大孔树脂的物理稳定性，适用于稀土元素和氨基酸的分离
660～770	72～88		120	0～14		0.65	
	48	45	140	0～14		2.10	
	48～58（H）		140	0～14	4.4	1.50	
	45～55		140	0～14		1.70	
700～800			140	0～14		1.90	
850	45～50		140	0～14		1.90	
	<3.0		140	0～14	4.6	1.80	在非水相中作为有机反应催化剂，比表面积 45 m^2/g


续表 6.2-4

视密度 /g·L⁻¹	含水量 (质量分数)/%	溶胀变化 /%	最高操作温度/℃	pH 值范围	交换容量/mmol·mL⁻¹		附注
					干树脂	湿树脂	
	70		100	4~14	9.0~10.0	2.50~3.00	
760	48~53		120	5~10		4.50	
750	43~50	60~70	120	4~14		3.50	
				4~14			
770			100	4~14		2.50	
690	43~53	75~100	120	5~14		3.50	甲基丙烯酸-二乙烯苯，主要用于抗生素提取
750	57~62		120	5~14		3.50	
	45~55		120	5~14	9.0	3.50	
700~800	约 50	60~70	100	4~14		4.50~4.70	
590~640	50~56	40~60	150 (Na)	5~14		2.50	
650~750	40~50		60 (OH) 77 (Cl)	0~14	3.00 以上	1.30	水处理
710	42~48	18~22	60 (OH) 77 (Cl)	0~14		1.40	水处理
720	45~50		60 (OH) 77 (Cl)	0~14	3.50	1.35	
760	45~50		35 (OH) 75 (Cl)	0~14	4.00	1.40	强碱Ⅱ型，用于水处理
700~780	35~45		60 (OH) 77 (Cl)	0~14	3.30	1.60	
	55~65		60 (OH) 77 (Cl)	0~14	3.50	0.90	
	35~45		40 (OH) 100 (Cl)	0~14	3.00	1.00	
630~670	43~47		60 (OH) 80 (Cl)	0~14		1.30	
	58	20	50 (OH) 80 (Cl)	0~14		1.00	
670	58~64	15~22	66 (OH) 77 (Cl)	0~14		1.00	
745	50~55		35 (OH) 75 (Cl)	0~14		1.00	强碱Ⅱ型
657~750	55~60		70 (OH)	0~14	4.00	1.20	
	53	15	40 (OH) 80 (Cl)	0~14		1.10	强碱Ⅱ型
			80	3~9		0.50	一种脱色树脂
590~640	75~85		60 (OH) 80 (Cl)	0~14		0.45	
	45			0~14	2.60	7.00	在非水相中去除阴离子，碱性催化剂，比表面积 51 m^2/g
550~650	55~65			0~9	约 10		



续表 6.2-4

视密度 /g·L⁻¹	含水量 (质量分数)/%	溶胀变化 /%	最高操作温度/℃	pH 值范围	交换容量/mmol·mL⁻¹		附　注
					干树脂	湿树脂	
670	40~45	8~12	100	0~7		1.90	
750	55~60		25 (OH) 40 (Cl)	0~9		2.00	环氧多胺树脂
650	66~70	10	77	0~7		2.50	主要是环氧结构的叔胺型树脂
700	47~53		40 (OH) 100 (Cl)	0~7		1.6	聚苯乙烯骨架，含有叔胺和季铵基
580~630	63~69	20	60 (OH)	0~9		1.20	聚丙烯酸系树脂
	60	15	35	0~8		1.70 弱碱	多胺缩聚型树脂
600~700			50		10.00	3.50~4.00	
610	46~54	23~28	100	0~9		1.25	聚苯乙烯骨架的弱碱性树脂
740	50~60		60 (OH) 100 (Cl)	0~7		1.30	
	57~64			0~7	4.20	1.30	孔径 45~60 nm，比表面积30~70 m²/g，孔容 0.45~0.6 mL/g
640~690	39~45	30	100 (OH)	0~9		2.50	聚苯乙烯骨架的多胺型树脂
650~750			70	0~9		1.50	
	55	25	100	0~9		2.50	
750	68~76	100	75	4~14	2.90	0.70	聚苯乙烯亚氨基二乙酸树脂
680	64~72		100			1.30	螯合树脂

2　强酸性阳离子交换树脂

强酸性阳离子交换树脂是一类骨架上结合有磺酸(—SO_3H)功能基的聚合物，如以 R 代表高分子骨架，则这种树脂可表示为 R—SO_3H，当树脂浸渍于水中时，功能基可象普通强酸那样发生离解：

$$R—SO_3^- H^+ \rightleftharpoons R—SO_3^- + H^+ \qquad (6.2\text{-}27)$$

RSO_3H 型树脂在碱性、中性甚至酸性溶液中都能解离，具有相当于盐酸或硫酸的强酸性，称为强酸性阳离子交换树脂。

2.1　聚苯乙烯型

聚苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂是以交联聚苯乙烯为母体，通过在苯环上的磺化反应导入磺酸基。其结构为

$$—CH—CH_2\!\left[CH—CH_2\right]_n— \quad (\text{两苯环，其一带 } SO_3H) \quad \left[CH_2—CH\right]_m \qquad (6.2\text{-}28)$$

在苯环上的磺化是典型的亲电取代反应。除浓硫酸、氯磺酸外，三氧化硫和发烟硫酸也可用作磺化试剂。小分子苯环的磺化反应很容易进行，苯环引入磺酸基的位置与反应温度有关。温度越高，对位磺化产物的比例越大。但苯环的磺化是一个可逆反应，不能得到理论产率。

由于交联聚苯乙烯母体的憎水性，及具有紧密的立体网状结构，树脂母体必须先用有机溶剂如二氯乙烷溶胀，以利于磺化试剂进入树脂内部反应，加上磺化又是非均相反应，所以树脂磺化速率也往往较慢。苯乙烯-二乙烯苯共聚球体的磺化，一般是用 93% 的工业硫酸在 70~80℃下进行的。

影响树脂共聚球体磺化反应的因素主要包括共聚物的结构、交联剂的成分、磺化反应温度、溶胀剂以及极性共聚单体等。

树脂共聚球体结构中交联度愈高，磺化速率愈低。大孔树脂的结构有利于硫酸的扩散因而有利于磺化反应进行，即使在交联度较高的情况下反应也能顺利进行。交联度与致孔剂所引起的共聚物结构上的差别对磺化速率的影响，在磺化温度较低时更为显著。

交联剂二乙烯苯异构体对共聚物的结构影响很大，因而能显著地影响磺化反应的速率。

磺化反应速率随温度的升高而加快，使用二氯乙烷作溶胀剂时，一般在 80℃反应。随着磺酸基团导入，聚合物变得亲水，可在反应后期提高反应温度，使充分磺化。磺化反应结束，反应料液应进行逐步稀释，防止稀释过程温度过高及磺化树脂在水中过快溶胀。温度过高造成磺酸基水解；溶胀过快导致树脂破裂。

溶胀剂的介电常数、溶胀剂-硫酸体系的均匀性是磺化速率的影响因素之一。工业上使用二氯乙烷作溶胀剂制备强酸树脂，实际上并不是最合适的溶剂。二氯乙烷不能与硫酸混溶，硫酸向树脂内部的扩散成为磺化速率的控制因素。二甲基亚砜能与硫酸混溶，有利于硫酸向共聚物内部扩散，并在共聚体内保持较高的浓度，因而使磺化速率明显地加快。由于大孔树脂磺化反应速率较快，所以溶胀剂的影响要小得多。此外，溶胀剂不仅会影响共聚物功能基化的速率，还会影响到离子交换树脂产品的性能。

少量极性单体如丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基乙烯酮的加入可大大改善共聚物的磺化性能。这是由于共聚物中极性单体链节的存在，改善了聚合物链与硫酸的亲和性。同时，



"邻近基团效应"使磺化反应的活化能明显降低。因而使磺化反应速率大大提高。这时，磺化过程为反应速率所控制，而不再表现为扩散速率控制。

聚苯乙烯型强酸性离子交换树脂有凝胶型和大孔型树脂两类。凝胶型离子交换树脂外观呈棕黄色至棕褐色透明珠状物，必须在溶胀条件下使用。共聚物中二乙烯苯的百分含量即交联度与树脂的溶胀度、机械强度、离子选择性等密切相关。常见树脂的交联度多在 1% ~ 11% 之间，以交联度为 7% 的树脂使用最普遍。大孔阳离子型吸附树脂在其内部存在较多微孔结构，是非均相结构，孔隙率多在 50% 左右。根据型号不同，比表面积从每克几平方米到几百平方米，孔径从几纳米到一千纳米以上。由于这类树脂存在微孔，可以在非溶胀体系中使用，一般适合于非水体系。不同牌号的树脂孔径大小有别，适合直径不同的离子分离。一般大孔阳离子交换树脂具有良好的机械强度和化学稳定性。

聚苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂的最高使用温度在 100℃左右，超过此温度，树脂的性能将下降。适用酸度范围在 pH 值 1 ~ 14。

2.2 缩聚型

通过缩聚反应制备离子交换树脂是人工合成有机离子交换剂最早采用的方法。合成缩聚型树脂所用的单体均为水溶性，故不能用水作分散介质。适用于缩聚反应分散介质的物质有邻二氯苯、变压器油、液体石蜡、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二辛酯、四氯化碳等。

通过缩聚制备强酸性阳离子交换树脂的合成方法如下所述。

第一种方法是将浓硫酸加到苯酚中，在 100℃搅拌 4 h，生成苯酚磺酸，并残留部分苯酚。将此混合物调至碱性，加入 35% 甲醛水溶液，于 100℃反应 5 h，再调至酸性，然后加到 100℃的氯苯中，分散成合适的粒度，加热 1 h，得到球状树脂，其结构为

—CH_2—[苯环(OH, SO_3H, CH_2—)]—CH_2—[苯环(OH, SO_3H, CH_2—)]—CH_2—

(6.2-29)

另一种方法是用 2，4-苯磺酸甲醛、间苯二酚与甲醛缩聚，反应可在酸性条件下进行，也可在碱性溶液中进行。

使用对羟基苄磺酸与苯酚、甲醛缩聚也可得磺酸基阳离子交换树脂，这种树脂的酸性比磺酸基直接与苯环连接的树脂的酸性弱，实际使用较少。

缩聚型磺酸基离子交换树脂的耐热性、耐氧化性和机械强度都不及苯乙烯系强酸树脂，所以这类树脂的用途现在已较少。

3 弱酸性阳离子交换树脂

带有羧酸基（—COOH）、磷酸基（—PO_3H_2）、砷酸基（—AsO_3H_2）、酚基的离子交换树脂是弱酸性阳离子交换树脂，磷酸基的酸性介于磺酸基与羧酸基之间，而含羧酸基的树脂用途最广。这些功能基酸性弱，因而只能在中性或碱性溶液中才能解离而显示离子交换功能。

3.1 聚丙烯酸型

聚丙烯酸型阳离子交换树脂为典型的弱酸性阳离子交换树脂，最常见的为聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸，交联剂一般也使用二乙烯基苯。采用聚丙烯酸衍生物作为聚合单体，最大的优点是聚合反应本身就可以带入酸性基团或潜在性基团（如酯基），这样可以大大简化工艺流程，降低生产成本。

聚丙烯酸型阳离子交换树脂可以通过甲基丙烯酸甲酯交联共聚物的水解来制备，但其水解比较困难，水解反应需在较为苛刻的条件下进行。也可用丙烯酸或甲基丙烯酸作单体，经交联共聚直接得到弱酸性树脂。但由于单体在水中溶解度大，不易用悬浮聚合方法得到球状树脂。此外，用丙烯腈的交联共聚物进行水解，也可以得到具有羧酸基的弱酸性交换树脂。

聚丙烯酸树脂其聚合物骨架上的羧基为离子交换基团。由于羧基的解离常数较小，表现出的酸性较弱，适用的 pH 值范围较窄，只能在中性和碱性条件下使用。基于强酸性离子交换树脂同样道理，羧基中的质子也可以被其他金属阳离子所取代。

聚丙烯酸型阳离子交换树脂为白色，或者乳白色球状颗粒，最高使用温度与强酸性阳离子交换树脂相近，为 100℃左右。但是适用的酸度范围比较窄，为 pH 值 4 ~ 12。聚丙烯酸型阳离子交换树脂也可以分成凝胶型和大孔型两种。

这种离子交换树脂的典型结构如下：

—CH—CH_2—$[CH(COOH)—CH_2]_n$—（CH 上连苯环，苯环对位连 $[CH_2—CH]_m$）

聚丙烯酸-二乙烯基苯离子交换树脂

—CH—CH_2—$[C(CH_3)(COOH)—CH_2]_n$—（CH 上连苯环，苯环对位连 $[CH_2—CH]_m$）

聚甲基丙烯酸-二乙烯基苯离子交换树脂

(6.2-30)

3.2 缩聚型

缩聚型弱酸树脂可通过羟基苯甲酸、3，5-二羟基苯甲酸与甲醛缩合来制备。

[HO, OH 取代的 COONa 苯环] + HCHO → [COONa, HO, OH 苯环]—CH_2—[COONa, HO, OH 苯环, CH_2—]—CH_2—

(6.2-31)

缩聚型弱酸树脂也可制成大孔树脂。例如，将 20 g 2，4-二羟基苯甲酸溶于碱水后加入 10 g NaCl 和 6 g 苯酚，在搅拌下加入 44 g 甲醛于 40℃反应一定时间（约 50 min），至成为浆状暗红色树脂，然后悬浮分散在透平油中，在 55℃进一步缩合固化，升温到 110℃脱水，得到球状的大孔弱酸树脂。

用水杨酸与甲醛缩合，致孔剂用可溶性淀粉、Na_2SO_4

或 NaCl，在乳化之后再加入一定量的苯酚、醛，聚合至体系黏稠时，于透平油中继续进行悬浮聚合，也可得到结构相似的弱酸性树脂。

这类弱酸性树脂对维生素 B_2 有良好的吸附性能，也可用于链霉素硫酸盐洗脱液的脱色，但是其化学稳定性较差，最高使用温度较低。

4　强碱性阴离子交换树脂

强碱性阴离子交换树脂是一类在骨架上结合有季铵基的聚合物，在阴离子交换树脂中产量最大。主要品种是含 $—N^+(CH_3)_3$ 的、交联度为 7 或 8 的凝胶型树脂，称为强碱Ⅰ型。另一种含 $—N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$ 基的阴离子交换树脂，称强碱Ⅱ型。Ⅰ型强碱树脂的碱度强于Ⅱ型树脂，对于 SiO_3^{2-}、HCO_3^-、CO_3^{2-}、BO_3^{2-} 等弱酸能起作用；Ⅱ型树脂对 SiO_3^{2-} 的作用差一些，对于比乙酸更弱的酸则不起作用。Ⅰ型树脂的耐热性、抗氧化性、强度与寿命皆优于Ⅱ型。Ⅱ型树脂的再生效率却高于Ⅰ型，不需要过量再生剂。Ⅱ型树脂的抗污染能力也优于Ⅰ型树脂。

属于强碱性阴离子树脂的还有带叔锍基（$—\overset{+}{S}<$）、季磷基（$—\overset{+}{P}\lessgtr$）阴离子树脂。

强碱性阴离子交换树脂可以去除水中包括硅酸根、有机酸根在内的所有阴离子，主要用于纯水制备。用于其他用途强碱性阴离子交换树脂包括低交联度（4% DVB）的凝胶型和较高交联度（8% ~ 12% DVB）的大孔型树脂。

以 R 代表高分子骨架，则这种类型的树脂浸渍于水中时，功能基可像普通强碱那样发生离解：

$$R-\overset{+}{N}(R')(R'')(R''')\,OH^- \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}(R')(R'')(R''') + OH^- \quad (6.2\text{-}32)$$

其碱性相当于季铵碱，它在酸性、中性甚至碱性介质中都显示离子交换功能。

强碱性阴离子交换树脂一般以化学稳定的 Cl 盐型出售，应用其碱型时要用 NaOH 溶液进行转型。

4.1　聚苯乙烯型

聚苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂是以苯乙烯为主要原料，与适量的二乙烯苯交联剂进行悬浮共聚，直接得到颗粒状凝胶型树脂。在聚合体系中加入成孔剂，则得到大孔型树脂。这种树脂在弗里德尔-克拉夫茨烷基化反应催化剂作用下，与氯甲基甲醚进行氯甲基化反应，在苯环上引入活性苄基氯；再加入含氮的氨基化合物进行亲核反应，实现季铵化。

$$\text{交联聚苯乙烯} \xrightarrow[ZnCl_2]{CH_3OCH_2Cl} \text{—}C_6H_4\text{—}CH_2Cl \xrightarrow{NR_3} \text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\overset{+}{N}R_3Cl^- \quad (6.2\text{-}33)$$

交联聚苯乙烯经氯甲基化可导入一系列交换基团。因此对交联聚苯乙烯的氯甲基化反应进行过广泛的研究。研究过的氯甲基化试剂包括氯甲醚、二氯甲醚、甲醛水溶液 - HCl、多聚甲醛 - HCl 和甲醛缩二甲醇等。虽然氯甲醚是一种剧毒性物质（工业氯甲醚中含有的少量二氯甲醚为强致癌性物质），但由于其优良的氯甲基化性能及较低的价格，一直作为工业上使用的氯甲基化原料。氯甲醚反应活性高，又是苯乙烯、二乙烯苯共聚物很好的溶胀剂，因此被广泛使用。工业氯甲醚含有少量的二氯甲醚和过量的 HCl，沸点为 57 ~ 59℃，$d_4^{25} > 1.06$。经蒸馏纯化的氯甲醚，HCl 含量降低，有时反而使其反应活性下降。

作为氯甲基化的催化剂有 $ZnCl_2$、$AlCl_3$、$SbCl_5$、$FeCl_3$、$SnCl_4$ 等。氯甲基化反应后形成的氯甲基苯基仍然是一个活泼的烷基化试剂，可继续与其他苯环发生烷基化反应而形成亚甲基桥。这一副反应会对最后的氯甲基化树脂产生两方面的影响：减少氯甲基化树脂的氯甲基含量；形成附加交联，增加树脂的表观交联度。研究表明，采用活性较低的弗-克反应催化剂 $ZnCl_2$、较低的反应温度 30 ~ 40℃和大过量的氯甲醚时，交联反应程度较低，得到的树脂的氯甲基含量较高。

聚苯乙烯母体的交联度对氯甲基化程度和速率有影响。普通凝胶型阴离子交换树脂的交联度为 7 或 8，需用 2.6 倍量的氯甲醚才能使其充分溶胀，并能进行搅拌。交联度越高，氯甲基化产物的氯含量越低，使随后导入的交换基团的数量减少。在低交联共聚或大孔共聚物进行氯甲基化时，所需氯甲醚的量更多。为了节省氯甲醚，有时可选择适当的溶剂与氯甲醚混合使用，如二氯乙烷、二氯甲烷、四氯乙烯等，但这些溶剂的加入会使氯甲基化速率变慢。

凝胶型树脂胺化时容易破裂，一般在胺化时加入 NaCl。制备强碱Ⅰ型树脂时三甲胺采用分批投料的方式，反应完成后逐渐加水稀释、洗涤。与凝胶型比较，大孔型树脂母体胺化时可加快投料速率，反应料液中不加 NaCl 时树脂球体也不易破裂。

4.2　其他类型

其他强碱性阴离子交换树脂有聚丙烯酸型强碱性阴离子树脂，其合成的典型路线如下：

$$\text{—}CH(C_6H_4)\text{—}CH_2\text{—}[CH(COOCH_3)\text{—}CH_2]_n \xrightarrow{NH_2(C_2H_4NH)_mH} \text{—}C(=O)NH(C_2H_4NH)_mC_2H_4NH_2 \xrightarrow{\text{完全甲基化}} \text{—}C(=O)NH(C_2H_4N(CH_3))_mC_2H_4\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^- \quad (6.2\text{-}34)$$

用 *N* -（*N'* - 二烷基胺）甲基丙烯酰胺与二乙烯苯共聚，可直接得到带叔氨基的树脂，将带叔氨基的丙烯酸系树脂和溶有 Na_2CO_3 的水溶液加到高压釜中，通入氯甲烷直到达到 0.3 MPa 以上，并在此压力下反应 18 h，得到聚丙烯酸型强碱性树脂。

$$-CH-CH_2-[CH-CH_2]_n- \quad (C_6H_4) \quad -[CH_2-CH]_m- \quad O=C-NHCH_2-\overset{+}{N}(R)(R)-CH_3Cl^-$$

聚丙烯酸型强碱性树脂

$$-CH-CH_2-[CH-CH_2]_n- \quad (C_6H_4) \quad -[CH_2-CH]_m- \quad \text{(吡啶环)}\ \overset{+}{N}-CH_3\ Cl^- \qquad (6.2\text{-}35)$$

强碱性聚乙烯吡啶阴离子树脂

其中 R 为$-CH_3$，$-CH_2CH_3$，$-C_3H_7$，$-C_4H_7$，$-C_4H_9$，$-C_6H_{13}$。

另一类强碱性阴离子交换树脂是以杂环上的碱性氮原子作为离子交换基团，使用较多的杂环是吡啶类，如聚乙烯基吡啶阴离子交换树脂。杂环上的氮原子经季铵化之后，表现出强碱性。这种离子交换树脂的特点是化学性质稳定，并具有良好的热稳定性和抗辐射性能。主要用于放射性铀的提炼。

5 弱碱性阴离子交换树脂

弱碱性阴离子交换树脂是一类在骨架上结合有各种脂肪型和芳香型伯氨基、仲氨基、叔氨基的阴离子交换树脂，碱性较弱。这种树脂在水中的解离常数比较小，显示弱碱性，离子交换能力较弱。因此，只能在中性和酸性条件下使用，适用的酸度范围在 pH 值 1～9。只能交换强酸的阴离子，对硅酸等弱酸根没有吸附交换能力。这类树脂具有较高的交换容量和良好的再生率。

5.1 聚苯乙烯型

在交联聚苯乙烯母体上导入弱碱性交换基团的方法与导入强碱性基团的方法相似。首先是交联聚苯乙烯母体的氯甲基化，然后经胺化导入弱碱性交换基团，但所用的胺化试剂是伯胺或仲胺。能导入的胺的种类很多，如二甲胺、乙二胺、乙烯多胺等等，因此树脂的品种也多。

$$-CH_2-CH(C_6H_4CH_2NH_2)- \quad -CH_2-CH(C_6H_4CH_2NHCH_3)- \quad -CH_2-CH(C_6H_4CH_2N(CH_3)_2)- \quad -CH_2-CH(C_6H_4CH_2NH(CH_2CH_2NH)_nH)-$$

聚苯乙烯弱碱性离子交换树脂　　　　($n=2\sim11$)

(6.2-36)

在胺化过程中由于弱碱基团的水合能力较差，在碱性溶液中的膨胀也较小，胺化反应的速率可以快一些。尤其是大孔氯甲基化聚苯乙烯母体，在较高的温度（40～60℃）下进行胺化也能得到强度很好的弱碱性树脂。但是，溶胀剂对胺化产物的性能影响很大。例如，在用二氯乙烷进行充分溶胀的情况下，以二甲胺进行胺化，所得叔氨基树脂结构比较疏松，含水量较大，树脂的动力学性能很好，但体积交换量较小。若在无溶胀剂或溶胀较差的条件下进行胺化，虽然胺化程度也可以很高，但其动力学性能与前者相差很大。这表现在离子交换速率慢，水洗耗量很大等方面。对于大孔树脂，还会显著地影响其孔结构。

当胺化试剂是伯胺（包括多胺）时，生成的弱碱基团还可能与未反应的氯甲基进一步反应，生成更高级的胺，因而会产生附加交联，并降低树脂的交换量。以二甲胺进行胺化时还会因此而产生相当量的强碱交换基团。如含 8%DVB 的氯甲基化聚苯乙烯用二甲胺进行胺化，得到 4.02 mmol/g 的总交换量，其中包含 0.67 mmol/g 的强碱交换量。为尽量减少强碱基团的含量，在胺化时应使共聚物充分溶胀，并提高胺的浓度。

由氯甲基交联聚苯乙烯合成伯胺树脂的方法有两种，一是用邻苯二甲酰亚胺胺化，再经水解制得，二是用六亚甲基四胺胺化，然后用盐酸水解。第二种方法的反应过程为氯甲基交联聚苯乙烯－六亚甲基四胺的胺化反应在氯仿或二氯乙烷存在下于 30℃进行；反应 10 h 后，用 1:3 的浓盐酸乙醇溶液分解树脂上的六次甲基四胺基团。得到的弱碱性树脂含纯伯氨基且交换容量大。这个方法已用于大规模工业生产。

氯甲基交联聚苯乙烯通过分步胺化或用混合胺化剂合成的含有适当比例的强碱和弱碱基团的多氨基树脂，可以用于某些特殊的用途。

在溶胀和无水的条件下，氯甲基交联聚苯乙烯与胍进行胺化反应，得到一种性能特殊的中强碱性树脂。这种树脂在离子交换性能上像强碱性树脂一样能分解中性盐，而再生又像弱碱性树脂那样可以用氨水来进行。

$$-CH_2-CH(C_6H_4CH_2NH-C(=NH)NH_2)- \qquad (6.2\text{-}37)$$

聚苯乙烯中强碱性离子交换树脂

5.2 其他类型

聚丙烯酸型弱碱性树脂是以聚丙烯酸衍生物为骨架的阴离子交换树脂，其显著特点是交换速率快，抗污染性能强。其合成一般以丙烯酸衍生物的甲酯为原料，与适量的二乙烯基苯共聚，得到适度交联的珠状树脂；聚合物中的酯基用多胺进行胺解反形成多胺聚合物；使用烷基化试剂进行不完全烷基化，得到含有各种氨基的弱碱性离子交换树脂。

$$-CH-CH_2-[CH-CH_2]_n- \quad (C_6H_4) \quad -[CH_2-CH]_m- \quad C{=}O-N(CH_3)(C_2H_4N(CH_3))_mC_2H_4N(CH_3)_2$$

聚丙烯酸型弱碱性阴离子树脂



$$-[C_6H_3(NH_2)(CH_2-)]-NH-CH_2-[C_6H_3(NH-CH_2-)]-NH-CH_2- \quad (6.2\text{-}38)$$

芳香胺－甲醛缩聚型弱碱性阴离子树脂

缩聚型阴离子交换树脂的制备方法之一是用芳香胺与甲醛缩聚制备的。例如，用间苯二胺与甲醛的盐酸盐溶液分散悬浮于邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二辛酯和四氯化碳的混合介质中，在 35℃聚合 20 min 即可固化成球，再在 100℃条件下聚合 15～20 h，得到非常弱碱性的阴离子交换树脂。

在这个反应中，甲醛既可以与苯环缩合，也可以与氨基缩合。若在上述反应体系中加入多乙烯多胺，则可得到碱性较强的含有脂肪氨基的弱碱性阴离子交换树脂。用苯酚代替间苯二胺，与甲醛和多乙烯多胺缩聚也得到弱碱性阴离子交换树脂。用三聚氰胺和胍与甲醛缩聚，得到交换容量较高的弱碱性阴离子交换树脂。

另一种缩聚型阴离子交换树脂是由环氧氯丙烷与多乙烯多胺反应制得的。此类树脂多为凝胶型，含有弱碱性的伯、仲、叔氨基及强碱性的季铵基。它的合成一般是由多亚乙基多胺与环氧氯丙烷经预聚成低分子聚合物后，再经过悬浮聚合，制备成含有氨基的大分子缩合物。其可能的结构如下：

$$\begin{array}{l} -N-CH_2CH_2-N(-CH_2-CHOH-CH_2-)-CH_2CH_2-N-CH_2CH_2-N(-CH_2-CHOH-CH_2-)-CH_2CH_2-NH_2 \\ -NH-CH_2CH_2-N-CH_2CH_2-N- \qquad -N-CH_2CH_2-N- \end{array} \quad (6.2\text{-}39)$$

此外，大孔型弱碱性聚氯乙烯型阴离子交换树脂一般是将聚氯乙烯粉末溶于甲苯和环己酮混合溶液中，加入聚乙烯醇的氯化钠溶液作为成孔剂，进行悬浮聚合，得到大孔乳白色珠状树脂，再经液氨或乙二胺进行胺化反应引入氨基，得到阴离子树脂。

6　螯合树脂

螯合树脂，也称为高分子螯合剂，是一类能与金属离子形成多配位络合物的交联功能高分子材料。在其功能基中存在着有未成键孤对电子的 O、N、S、P、As 等原子，这些原子能以一对孤对电子与金属离子形成配位键，构成与小分子螯合物相似的稳定结构。具有螯合功能的高分子需要满足两方面的要求，首先是要含有配位基团，其次是配位基团在高分子骨架上排布合理，以保证螯合过程对空间构型的要求。

螯合树脂种类繁多，十分复杂，已见报道的品种、结构有两百余种。按高分子骨架分类，主要分成两类：天然高分子螯合树脂，包括含螯合基团的纤维素、海藻酸、甲壳素衍生物等；合成形高分子螯合树脂。后者也可以分成两大类：一类是螯合基团作为侧基连接于高分子骨架，另一类的螯合基团处在高分子骨架的主链上。按配位原子分类，有以下六种类型：①N，O 配位基螯合树脂；②N，N 配位基螯合树脂；③O，O 配位基螯合树脂；④含硫螯合树脂；⑤含磷螯合树脂；⑥冠醚型螯合树脂。含有 O、N、S、P、As、Se 配位原子的螯合基团列于表 6.2-5。

表 6.2-5　主要配位原子和含有这些原子的螯合基团

配位原子	配位基团和相应化合物名称
氧原子	—OH（醇、酚），—O—（醚、冠醚），—CO—（醛、酮、醌），—COOH（羧酸），—COOR（酯、羧酸盐），—NO（亚硝基），$-NO_2$（硝基），$-SO_3H$（磺酸基），—PHO（OH），—PO $(OH)_2$，—AsO $(OH)_2$
氮原子	$-NH_2$，>NH，>N—，>C=NH（亚胺），>C=N—R（席夫碱），>C=N—OH（肟），$-CONH_2$（酰胺），羟肟酸，$-CONHNH_2$（酰肼），—N=N—（偶氮），含氮杂环
硫原子	—SH（硫醇、硫酚），—S—（硫醚），>C=S（硫醛、硫酮），—COSH（硫代羧酸），—CSSH（二硫代羧酸），—CS—S—S—CS—，$CSNH_2$，硫代酰胺，—SCN（硫氰）
磷原子	>P—（一烷基、二烷基、三烷基或芳香基膦）
砷原子	>As—（一烷基、二烷基、三烷基或芳香基胂）
硒原子	—SeH（硒醇、硒酚），>C=Se（硒羰基化合物），—CSeSeH（二硒代羧酸）

螯合树脂的结构一般较离子交换树脂复杂，但合成方法与离子交换树脂大致相似，即先合成树脂母体，然后通过功能基反应导入配位基团。也可以先制备带配位基的单体，然后聚合得到螯合树脂，但前述方法应用更广泛。

以 N、O 配位基螯合树脂中的苯乙烯系亚胺二乙酸树脂为例，可先使聚苯乙烯母体经氯甲基化路线或用直接胺化法制得伯胺球，然后伯胺球与氯乙酸反应，得到苯乙烯系亚胺二乙酸螯合树脂。

一些螯合树脂功能基的可解离部分还可像普通离子交换树脂一样与金属离子形成离子键。带有亚胺二乙酸基的螯合树脂能与 Cu^{2+} 形成非常稳定的螯合结构：

$$R-N(CH_2COO^-Na^+)_2 + Cu^{2+} \longrightarrow R-N(CH_2COO^-)_2Cu^{2+} + 2Na^+ \quad (6.2\text{-}40)$$

各种多胺类弱碱性阴离子树脂也可与铜、锌等许多金属



离子络合，实际上可作为螯合树脂。其他如肟类树脂对 Ni^{2+} 等金属离子有特殊的选择性，氨基磷酸树脂则对 Ca^{2+}、Mg^{2+} 选择性很高。

由此可见，螯合树脂一方面有其独特的功能作用，另一方面，与前述的离子交换树脂也有一定的相似之处。与离子交换树脂相比，螯合树脂与金属离子的结合力更强，选择性也更高。

螯合树脂中最重要的品系是氨基羧酸类，其中亚胺二乙酸基树脂是商品化的最主要的螯合树脂。苯乙烯系亚胺二乙酸螯合树脂有多种牌号，如中国产的 D401、D751，国外的 Dowex A－1、Diaion CR－10、Amberlite IRC－718 等。

7 其他特种树脂

7.1 两性树脂

两性树脂是阳离子交换基团和阴离子交换基团连接在同一高分子骨架上构成的离子交换树脂。这类树脂中的两种基团彼此接近，可以互相结合，遇到溶液中的离子又可同时与阳、阴两种离子进行离子交换。饱和之后只需大量水洗，便可使树脂得到再生，恢复其原有的交换能力。两性树脂的两种基团必须是强酸－弱碱型、弱酸－强碱型或弱酸－弱碱型。强酸－强碱型树脂不能表现出两性树脂的特点。

“蛇笼树脂”是两性树脂中的一种特殊形式。“蛇笼树脂”是指在同一树脂颗粒中包含各带有阴、阳两种离子交换树脂的两种聚合物。一种是交联的阴树脂（或阳树脂）为“笼”；另一种是线形的阳树脂（或阴树脂）为“蛇”，交联链和线形链绞缠在一起，相邻的阳、阴交换基团又互相作用，形成两种不同聚合物静电相吸及机械缠绕的混合物，其分子结构恰似笼中之蛇而得名。

7.2 热再生树脂

热再生树脂是具有特殊结构的弱酸性和弱碱性离子交换树脂的复合物，用热水再生。再生的原理是热水的离解度比常温水高几十倍，此时的 H^+ 及 OH^- 足以使这类树脂的功能基与水中离子形成的弱酸或弱碱解离，从而使树脂再生。

热再生树脂对弱酸、弱碱基团的性能有较严格要求，即树脂的滴定曲线必须平缓。它在室温下能交换、吸附 NaCl 等盐类，交换后用热水而勿需用酸、碱即可使其再生。主要用于苦咸水及废水脱盐。

7.3 氧化还原树脂

氧化还原树脂是指能与周围活性物质进行电子交换，发生氧化还原反应的一类树脂，也称为电子交换树脂。最常见的是氢醌类、巯基类、吡啶类和二茂铁类等氧化还原树脂。

氢醌类氧化还原树脂可由保护的氢醌与甲醛缩聚或保护的乙烯基氢醌加聚来制备，由氯甲基聚苯乙烯与氢醌也可以制备。

吡啶类氧化还原树脂中最典型的是含烟酰胺的交联聚苯乙烯，这类树脂已有实际应用。

此外，制备氧化还原树脂较为通用的一种简单、方便的方法是利用离子交换树脂的吸附性质，将有机或无机氧化还原剂负载到适当的离子交换树脂上，如 Cu^{2+}、Fe^{2+}、Sn^{2+}、Co^{2+}、Ce^{3+}、Ni^{2+}、Mn^{2+}、$H_3PO_2^-$、$S_2O_3^{2-}$、$S_2O_4^{2-}$ 等。当这些离子以络合物的形式与树脂结合，其稳定性更好。

7.4 离子交换膜

离子交换膜是带有离子交换基团的高分子膜，就其化学组成而言它几乎与离子交换树脂相同，但它们的形状不同。离子交换膜的种类有异相膜、半均相膜、均相膜等。离子交换膜具有选择透过性：若用离子交换膜隔开两种不同的溶液，一侧的阳离子可以顺利地通过阳离子交换膜进入另一侧，阴离子因受固定离子（如—SO_3—）的排斥作用不能顺利地通过阳离子交换膜，对于阴离子交换膜，情况正相反。在直流电场的作用下，这种情况更加突出。

离子交换膜的母体大多数是苯乙烯－二乙烯苯共聚物，也有聚乙烯、聚丙烯等；作为功能基，阳离子交换膜主要是磺酸基，阴离子交换膜主要是季铵基。

离子交换膜广泛地用于电渗析脱盐、离子分离、有机物脱盐、废水中的物质回收。还可用作电解槽隔膜、电池隔膜、人工肾膜和仿生膜等。

由于离子交换膜的用途、性能不同，制备离子交换膜的方法也不同。

异相离子交换膜的制备方法较简单：将中等交联度的强酸或强碱性离子交换树脂粉碎至 250 目左右，用聚乙烯或聚丙烯做黏合剂，混炼后热压，成膜。为了增加膜的强度和柔性，还可嵌入尼龙网布和增柔剂（如橡胶）。或用有机溶剂将聚氯乙烯、聚乙烯醇等聚合物溶解，再与粉状离子交换树脂混匀，浇注在模具中或涂刮在尼龙网布上制成离子交换膜。

半均相交换膜是用聚乙烯、聚氯乙烯等膜为基膜，浸渍苯乙烯、二乙烯苯等单体后聚合，进而引入磺酸基、季铵基或磷酸基等而制成。也可将聚氯乙烯等热塑性聚合物粉末用单体溶胀后，涂布在织物上，加热使粉末融合并使单体聚合，再进行功能基化反应而得到离子交换膜。这种膜的机械强度好，单体量容易控制，适合连续化生产。

均相离子交换膜的离子交换基团分布均匀，不仅在宏观上，在微观上也具有均一结构。最早出现的均相膜是酚醛型的，用苯酚磺酸、苯酚与甲醛缩聚而得。现在较多应用的是交联聚苯乙烯型的交换膜。制备方法是，将交联聚苯乙烯切成适当厚度的薄片，然后进行功能基化反应，得到具有磺酸基或季铵基等的离子交换膜。用苯乙烯、二乙烯苯和丙烯酸或甲基丙烯酸在放入辐照增强的聚丙烯织物的夹套式反应器中共聚可制成羧酸型阳离子交换膜；若用 *N*－乙烯基－2－甲基咪唑，可制成弱碱性阴离子膜；当单体只用苯乙烯、二乙烯苯，再经氯甲基化、胺化，则可制成强碱阴离子膜。利用聚乙烯醇分子链带的羟基进行交联并引入功能基团，可以制备聚乙烯醇离子交换膜：将聚乙烯醇水溶液浸于维尼龙网布上，用 $(NH_4)_2SO_4$、H_2SO_4 和甲醛溶液在 30℃醛化，再用 SO_2Cl_2 氯仿溶液在 50℃磺化，最后经水解，得到磺酸阳离子交换膜；如果用二噁烷溶胀聚乙烯醇膜后与氯乙基氯甲醚反应，再用三甲胺或吡啶胺化，得到阴离子交换膜。此外，聚氯乙烯、氯化聚乙烯、聚过氯乙烯和环氧树脂也可直接经化学处理制成离子交换膜。

编写：罗祥林（四川大学）



第3章　导电高分子

1　概述

一般而言，物体可分为绝缘体、半导体、导体和超导体四种形态，前三者的导电系数范围大致为小于 $10^{-10}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$、$10^{-10} \sim 10^{2}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，大于 $10^{2}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$。而导电高分子实现了从绝缘体到半导体再到导体的变化（图 6.3-1），这是目前所有物质中能够完成这种形态变化跨度最大的物质。正是这些神奇的特性使导电聚合物具有许多优异的应用性能，从而为塑料等高分子聚合物的广泛应用揭开了新的一页。

作为高分子材料发展的一个新领域，导电高分子材料的研究与开发已成为功能高分子材料研究的一个重要方面。按导电本质的不同，导电高分子材料分为复合型和结构型两种。前者是利用向高分子材料中加入各种导电填料来实现其导电能力，而后者是从改变高分子结构来实现其导电能力。

电导率/s·cm⁻¹
10^{6}、10^{4}、10^{2}、1、10^{-2}、10^{-4}、10^{-6}、10^{-8}、10^{-10}、10^{-12}、10^{-14}、10^{-16}
银、铜、铁　$(SN)_x$　TTF TCNQ　NMP TCNQ　KCP　金属
铟、锑　锗　硅　顺式 $(CH)_x$　导电高聚物　半导体
溴化银　玻璃　DNA　金刚石　硫　石英　绝缘体

图 6.3-1　导电高聚物导电率覆盖范围

1.1　复合型导电高分子材料

复合型导电高分子材料是指经物理改性后具有导电性的材料。一般是指将导电性填料经改性后掺混于树脂中制成的。根据导电填料的不同，又可分为炭黑填充型及金属填充型。表 6.3-1 列出了各种导电填料及其特点，表 6.3-2 和表 6.3-3 分别 列出了高分子化合物和一些金属的体积电阻率。复合型材料是目前用途最广，用量最大的一种导电材料。表 6.3-4 列出了各种牌号的复合型导电聚乙烯产品的电阻率。

表 6.3-1　各种导电填料及其特点

体系	类别	品种	主要特点
碳系	炭黑	乙炔炭黑	导电性好、纯度高、加工困难
		炉法炭黑	导电性及其他性能较好
		热裂解炭黑	导电性差、成本低
		槽法炭黑	导电性差、粒径小、可用于着色

续表 6.3-1

体系	类别	品种	主要特点
碳系	碳纤维	聚丙烯腈基（PAN）	导电性好、成本高、加工困难
		沥青基	比 PAN 导电性差、成本低
	石墨	天然石墨	导电性随产地而异，难粉碎
		人造石墨	导电性随生产方法而异
金属系	金属粉	铜、银、镍、铁、铝等	易氧化变质，银的价格昂贵
	金属薄片	铝箔	色彩鲜艳、导电性好
	金属纤维	铝、镍、铜、不锈钢纤维	
金属氧化物系		ZnO、PbO、Sb_2O TiO_2、SnO、V_2O_2、In_2O_2	导电性较差
复合系		镀金属的玻璃纤维、玻璃微珠、云母、碳纤维等	加工时存在变质问题

表 6.3-2　高分子化合物的体积电阻率

高分子化合物	体积电阻率 /Ω·cm	高分子化合物	体积电阻率 /Ω·cm
聚乙烯	$10^{16} \sim 10^{20}$	聚酰胺	$10^{13} \sim 10^{14}$
聚丙烯	$10^{16} \sim 10^{20}$	乙基纤维素	$10^{13} \sim 10^{14}$
聚苯乙烯	$10^{17} \sim 10^{19}$	聚酯	$10^{12} \sim 10^{14}$
聚四氟乙烯	$10^{15} \sim 10^{19}$	蜜胺树脂	$10^{12} \sim 10^{14}$
ABS 树脂	$(1 \sim 4.8) \times 10^{16}$	脲醛树脂	$10^{12} \sim 10^{13}$
聚碳酸酯	2.1×10^{16}	环氧树脂	$10^{8} \sim 10^{14}$
聚偏二氯乙烯	$10^{14} \sim 10^{16}$	醋酸纤维素	$10^{10} \sim 10^{12}$
聚氯乙烯	（软）$10^{14} \sim 10^{16}$（硬）	硝酸纤维素	$10^{10} \sim 10^{11}$
丙烯酸树脂	$10^{14} \sim 10^{15}$	酚醛树脂	$10^{9} \sim 10^{12}$
聚氨基甲酸酯	$10^{13} \sim 10^{15}$	聚乙烯醇	$10^{7} \sim 10^{9}$
聚硅酮	$10^{13} \sim 10^{14}$	纤维素	$10^{7} \sim 10^{9}$
		干酪素	$10^{7} \sim 10^{9}$

表 6.3-3　一些金属的体积电阻率

金属种类	体积电阻率/μΩ·cm
Ag	1.6
Cu	1.7
Au	2.4
Al	2.7
Pt	9.85
Pd	9.93
Ni	11.8

表 6.3-4　复合型导电聚乙烯产品的电阻率

牌号	技术条件	电阻率 /Ω·m	制品
低密度聚乙烯			
п2ЭС－2	Ту605－366－72	10^4～10^6	抗静电薄膜
п2ЭС－3	Ту605－578－75	10^5～10^8	覆盖用胶板、工作台片材
п2ЭС－4	Ту605－366－72	10～10^3	管、片材
п2ЭС－5	Ту605－1135－72	5×10^3	管、片材
п2ЭС－6	Ту605－366－72	5×10^3	加热元件
п2ЭС－9	Ту605－633－77	5×10^3	管、片材
半导体聚乙烯		5×10^3	
导电聚乙烯	Ту605－613－75	10^2	电缆外层胶
高密度聚乙烯			
п4ЭС－2	Ту605－608－36	10^2	抗静电制品，有较高的耐温性
п4ЭС－K6	Ту605－608－36	10^2	
п4ЭС－5	Ту605－94－77	10^5	麻醉器械的零件部件，工业
п4ЭС－6	Ту605－94－77	10^4	容器
п4ЭС－7	Ту605－94－77	10^5	容器
п4ЭС－M	Ту605－642－77	10^3	耐高温抗静电制品
п4ЭС－M－1	Ту605－642－77	10^3	

复合型导电高分子材料的分类有很多种，根据电阻值的不同可分为：半导电体、除静电体、导电体、高导电体；根据导电填料的不同可分为：抗静电剂系、碳系（炭黑、石墨等）、金属系（各种金属粉末、纤维、片等）；根据树脂的形态不同可分为：导电塑料、导电橡胶、导电涂料、导电胶黏剂、导电薄膜等；还可根据其功能不同分为：防静电材料、除静电材料、电极材料、发热体材料、电磁波屏蔽材料。

1.1.1　碳类填料填充型导电材料

碳类导电填料主要包括炭黑和石墨。按形状划分主要有粉体和纤维两大类。碳类导电填料的电阻率约是银的 10^3 倍以上。

碳类填料填充型导电材料是目前复合型导电材料中应用最广泛的一种。一是因为碳类填料价格低廉、实用性强。二是因为碳类填料能根据不同的导电要求有较大的选择余地。聚合物炭黑体系电阻率可在 10～10^8 Ω 之间调整，不仅可以消除和防止静电，还可以用作面装发热体、电磁波屏蔽以及高导体电极材料等。三是导电持久稳定。其缺点是产品颜色只能是黑色而影响外观。炭黑填充型导电机理可用导电能带、隧道效应和场致发射来解释。

碳类填料中最古老的是石墨，石墨有天然的和人造的。但石墨的层状结构对压力有很大程度的依存性，故石墨作为单独的填料是不适合的，在制造导电材料时，常将石墨与炭黑混合使用或将性能不同的炭黑混合使用，以满足不同的使用要求。

炭黑的球形粒子是由几种没有一定标向的晶子组成的无定形结晶体。晶子周围含有不饱和的自由键，这种自由键使炭黑粒子彼此聚集形成大小不等的分支小链，称作炭黑的形态结构。结构高的炭黑，其粒子链和网络能形成导电性配合体，导电性好；结构低的炭黑缺乏粒子链，导电性差。由于制造工艺的不同，炭黑的结构形态会有很大区别，其导电性能也不同。一般炭黑按生产方法分为接触法炭黑和炉法炭黑。接触法炭黑包括天然气槽法炭黑、滚筒法炭黑、圆盘法炭黑、无槽混气炭黑等。炉法炭黑包括气炉法炭黑、油炉法炭黑、油气炉法炭黑、热裂法炭黑、乙炔炭黑等。用于导电涂料和其他导电制品的炭黑常采用导电性能好的导电槽黑、导电炉黑、超导电炉黑、特导电炉黑、乙炔炭黑。

由于碳类导电填料属于半导体，所形成的材料的电导率远小于金属类填料形成的电导材料。

1.1.2　金属填充型导电材料

金属填充型导电材料是以聚合物为基材，以金属粉末、金属丝、金属纤维等高导电材料为填充材料经适当混炼和成形加工后而得到的性能优异的导电材料。

金属填充型导电高分子材料起始于 20 世纪 70 年代初期，开始仅限于金属粉末填充用于消除静电的场合或用于金、铁、铜粉配制导电黏合剂。

1.1.3　导电填料

（1）金属导电填料

1）银导电填料　银是最早使用的导电填料。银作为导电填料而制备的复合型导电材料是金属填充型导电材料的重要一种。从单一物质的导电性而言，使用银粉（或条）当然是既有效又经济的，当需要特别高的电导率时，最好选用银粉作填料，当银粉在体系中含量为 50%～55%时，体系电导率约为 10^{-4} Ω·cm，甚至可达 5～7 Ω·cm。但由于银价格昂贵，使用范围非常受限。同时银粉用量常比炭黑大，因为一般情况下金属粉末不利于形成链式结构，而这样高的金属含量又常导致聚合物力学性能受损。此外，高相对密度的银粉和低相对密度的高聚物树脂也存在分散和相容的困难。

银的优点是电阻率低，导热性好，耐氧性、耐介质性能极佳，而且银的氧化物也有导电性。使用银作为导电填料主要有两个问题，其一是价格昂贵，其二是银的迁移现象带来的弊端，所谓银的迁移，是当银作为电极而有直流电流流过时，从阳极来的银在阴极呈树枝状生长，导致短路的现象。

2）铜导电填料　铜是容易被氧化的金属，其氧化物是绝缘体。因此，若不做特殊处理，铜是不能用作导电填料的。这是因为涂层的电导率会随时间延长，氧化程度增加，电阻增大。目前的防氧化技术主要有如下几种。①表面镀金属。②加入还原剂将铜粉表面的氧化铜还原为铜。③有机磷化物处理。用有机磷化物先将铜粉进行预处理，再与基料混合制成涂料。例如，用次磷酸－α 萘酚酯的醇溶液将铜粉浸泡 2～3 h，真空干燥后制成导电涂料。④聚合物稀溶液处理。实际应用时，为了达到较好的抗氧化效果，可以综合运用上述方法。

3）镍导电填料　镍粉的价格比较适中，其抗氧化性介于银粉和铜粉之间，因此在使用过程时无需作抗氧化处理。镍的导电性能优良，但在使用过程中会在基质中迁移而使材料的导电性下降。

4）金属合金粉导电填料　近年来有很多金属合金粉作为导电填料的研究和应用报道，例如，由于银的价格昂贵，镍在使用中存在导电稳定性差的问题。使用 Ni－Al 合金粉作为导电填料，可以制造出耐老化、耐湿的导电材料。

5）金属类导电填料的形状　金属类导电填料按形状可分为粉状、薄片状和微细纤维等。一些研究表明，与粉体相比。加入较少量的短纤维就可以获得较高的导电性。

（2）金属氧化物类导电填料

氧化物的电阻率大约在 1～100 Ω·cm 范围。应该指出，纯的氧化锡或氧化铟、氧化钛都是绝缘体，只有当它们的组成偏离了化学比以及产生晶格缺陷和进行掺杂时才能成为半导体。

用非涂布的方法，如物理气相沉积法（PVD）法、溅射法、离子喷镀法等制成的掺杂 5%～10%的锡的透明铟锡氧

化膜电阻率可达 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Ω·cm。

(3) 无机盐类导电填料

CuI、CuS、CdS 等都属无机盐类导电填料。

CuI 除用做填料外，也可以用 PVD 法制成透明导电膜，其表面电阻为 $10^4 \sim 10^6$ Ωsq.$^{-1}$。CuI 与吡啶及其衍生物形成的络合物作为导电材料，使用普通黏合剂和溶剂可制成表面电阻为 $10^4 \sim 10^6$ Ωsq.$^{-1}$的涂层。

(4) 导电高分子类填料

导电高分子也可以作为填料加入到绝缘性聚合物中制成添加型导电材料。

(5) 复合导电填料

为了降低导电填料成本，提高导电性能，常采用复合导电填料。例如，将云母、玻璃珠或其他价廉的金属粉外部包覆银粉、铜粉等作为导电填料使用。复合导电填料按形状可分为复合粉和复合纤维。按国际标准组织（ISO3252）的定义，复合粉末是每一颗粒子都由两种或多种不同材料组成的粉末，并且其粒度必须大到（通常大于 0.5 μm）足以显示出各自的宏观性质。金属包覆型复合粉是金属镀（涂）覆在每个芯核颗粒上形成的复合粉末，它兼有镀层金属和芯核的优良性能。根据芯核物质的不同，金属包覆型复合粉大体上分为三种类型：金属－金属、金属－非金属、金属－陶瓷。

此外，也有以金属氧化物为外壳，硅或硅化合物、TiO_2 等为内壳的复合导电粉。

复合纤维有多种，如尼龙、玻璃丝、碳纤维镀覆金属或金属氧化物等。将聚丙烯腈纤维镀覆 Cu、Ni，将 Ni 镀于 Cu 的外部，可以保持内部铜层不被氧化。

复合型导电高分子材料具有下列特点。①省力、经济。成形制品和屏蔽化一次完成。②无需二次加工，无需特殊设备。③屏蔽性能长期稳定、安全可靠。由于具有以上优点，从 20 世纪 80 年代开始，高导电的复合型导电材料的研究开发非常活跃。目前复合型导电材料主要用于仪器元件，如计算机、示波管终端、汽车电话、信息处理、商业收款机、游戏机、摄像机等。但复合型导电高分子材料由于金属或炭黑填充量大而密度较高，且其力学性能也受其影响。同时在使用过程中导电材料易聚集，易产生应力集中，对金属填充而言还有不耐腐蚀的不足之处，从而影响其长期使用效果。

1.2 结构型导电高分子材料

从导电时载流子的种类来看，结构型导电高分子材料被分为离子型和电子型两类。离子型导电高分子通常又称为高分子固体电解质，它们导电时的载流子主要是离子。电子型导电高分子指的是以共轭高分子为主体的导电高分子材料。导电时的载流子是电子（或空穴），这类材料是目前世界导电高分子中研究开发的重点。对不同的高分子，导电形式可能有所不同，但在许多情况下，高分子的导电是由这两种导电形式共同引起的。

一般认为，四类聚合物具有导电性：高分子电解质、共轭体系聚合物、电荷转移络合物和金属有机螯合物。其中除高分子电解质是以离子传导为主外，其余三类都是以电子传导为主的。

结构型导电高分子材料是带有共轭双键的结晶性高聚物。其导电机理主要是通过高聚物分子中的电子 π 域（结构中带有共轭双键，π 键电子作为载流子）引入导电性基团或者掺杂一些其他物质通过电荷变换形成导电性，甚至可达到金属的导电水平。虽然结构型导电高分子材料已开始进入实用化，但因其性能不稳定、难加工、成本高等缺点，使其占整个导电高分子材料的比重相当低，目前市场供应的产品 90%以上是复合型的。据预测，到 2010 年结构型导电高分子材料将占总导电高分子材料销售额的 17.5%。此外，日本的道化学、三菱气体化学、宇部工业，德国的 BASF 等公司对导电塑料已经进入了更高层次的研究。目前聚乙炔是技术上最为成熟的结构型导电高分子材料，并且得到了推广应用。

1.2.1 共轭聚合物

共轭结构是有机化合物中常见的化学结构。两个以单键隔开的相邻双键或三键之间，发生 π－电子的部分交叠，使能量降低，从而形成稳定的共轭结构（见表 6.3-5）。

表 6.3-5 典型的导电高聚物

名称	发现时间	结　构	室温电导率 /S·cm^{-1}
聚乙炔 PA	1977		10^3
聚吡咯 PPy	1978		10^3
聚噻吩 PTh	1981		10^3
聚苯亚基 PPP	1979		10^3
聚对苯乙炔 PPV	1979		10^3
聚苯胺 PAN	1980		10^2

1.2.2 掺杂

研究发现，真正纯净的导电聚合物，或者说真正无缺陷的共轭结构高分子，其实是不导电的，它们只表现绝缘体的行为。要使它们导电或表现出导体、半导体的其他特征，必须使它们的共轭结构产生某种缺陷，用物理学家的说法，就是进行某种“激发”。“掺杂”是最常用的产生缺陷和激发的化学方法。在导电高聚物领域中常用“掺杂”术语。但是，它的物理含义与传统的无机半导体中所采用的掺杂概念是完全不同的。在无机半导体中的掺杂是杂质原子取代主体原子的位子的过程，而且掺杂度极低。而导电高聚物的掺杂具有如下特点：①从化学角度讲掺杂的实质完全是一个氧化－还原过程；②从物理角度看，掺杂是一价对阴离子嵌入的过程，即为了保持体系的电中性，掺杂伴随着一价对阴离子进入高聚物体系的过程，另外进入高聚物链上的对阴离子也可以脱离高聚物链，此过程被称为脱掺杂过程，导电高聚物脱掺杂后失去高电导率特性；③掺杂和脱掺杂是一个完全可逆的过程，这一重要特性在二次电池的应用上极为重要；④掺杂量大大超过无机半导体的掺杂量的限度。

掺杂过程实际上就是掺杂剂与聚合物之间发生电荷转移的过程，掺杂剂可以是电子给体，也可以是电子受体。

(1) 电子受体

卤素：Cl_2，Br_2，I_2，ICl，ICl_3，IBr，IF_5

路易斯酸：PF_5，AsF_5，SbF_5，BF_5，BCl_3，BBr_3，SO_3

过渡金属卤化物：NbF_5，TaF_5，MoF_5，WF_5，RuF_5，$PtCl_4$，$TiCl_4$

过渡金属盐：$AgClO_4$，$AgBF_4$，$HPtCl_6$，$HIrCl_6$

有机化合物：TCNE，TCNQ，DDO，四氯苯醌

质子酸：HF，HCl，HNO_3，H_2SO_4，$HClO_4$，FSO_3H

其他：O_2，$XeOF_4$，XeF_4，$NOSbCl_6$，$NOPF_6$

(2) 电子给体（主要有 Li、Na、K）

可供选择的掺杂剂虽然很多，但对不同的共轭高分子使用同一掺杂剂时所得到的导电高分子的电导率相差甚大。用X射线衍射研究电子受体掺杂PAc表明，掺杂剂沉积在大分子链间。

表 6.3-6　掺杂聚合物的电导率（室温）

聚合物	掺杂剂	电导率/$S\cdot cm^{-1}$
Cis－PAc	I_2	1.6×10^2
	Br_2	0.5
	AsF_5	1.2×10^3
	H_2SO_4	1.0×10^3
	$(n-C_4H_9)\ 4HClO_4$	9.7×10^2
PPP	$AgClO_4$	3.0
	I_2	$<10^{-2}$
	AsF_5	500
	HSO_4F^-	35
	BF_4^-	10
	PF_6^{2-}	45
PMP（聚间苯）	AsF_5	10^{-3}
PPS（聚对苯硫醚）	AsF_5	1
	AsF_3/AsF_5	0.3～0.6
PPy（聚吡咯）	$AgClO_4$	40～100
	BF_4^-	50
聚1,6－己二烯	I_2	0.1
	AsF_5	0.1

聚合物中掺入的掺杂剂浓度对电导率有很大影响，对常用掺杂剂如I_2、AsF_5等，其饱和掺杂浓度大约为乙炔单体的6%（摩尔分数），而有些聚合物掺杂的含量高达50%。因为化学法掺杂是一种非均相反应，掺杂的深度有限，一般延长掺杂时间可以增加掺杂的深度，表观上就是掺杂剂浓度增加，电导率也增加。有报道在用AsF_5掺杂聚对苯硫醚（PPS）时，如果加入AsF_3，则PPS被溶解，实现了均相掺杂，掺杂的速率大为提高，这说明许多聚合物如果实现均相掺杂则电导率还可进一步提高。室温下掺杂聚合物的电导率如表6.3-6。

（3）掺杂的化学过程和机制

1）电荷转移络合物机制　按此机制掺杂时，高分子链给出或接受电子，掺杂剂将被还原或氧化，所形成的掺杂剂离子与高分子链形成络合物以保持电中性。

对于掺杂后的掺杂剂结构进行研究，可以帮助说明高分子链与掺杂剂之间的相互作用。聚乙炔的研究是最多的，光谱表明，在碘掺杂聚乙炔中，阴离子是以I_3^-或I_5^-的形式存在的。在10%的掺杂含量之前，两种离子的数量几乎相等，但超过10%掺杂含量后，I_5^-含量增加。在用碘掺杂聚噻吩时，对阴离子的形态不同，对化学法合成的聚噻吩中，对阴离子为I_3^-，同时也有游离的I_2存在。而用电化学法制备的聚噻吩用碘掺杂时，则几乎全部以I_5^-的形式存在，I_3^-的含量极少。

2）质子酸机制　所谓质子酸机制是指高分子链与掺杂剂之间并无电子的迁移，而是掺杂剂的质子附加于主链的碳原子上，而质子所带电荷在一般共轭链上延展开来：

$$\text{(CH)}_x \xrightarrow{H^{\oplus}A^{\ominus}} \text{H,H-加成链}^{\oplus}\ A^{\ominus}$$

（4）掺杂方法

实际的掺杂是将聚合物暴露在掺杂剂的气相或液相中进行，分为化学法和电化学法。

现以聚乙炔为例讨论化学和电化学掺杂过程。

聚乙炔可以与电子受体和电子给体作用经氧化或还原变成导体，即

$$(CH)_x + OX_1 \rightleftharpoons (CH)_x^+ + Red_1 \quad (6.3\text{-}1)$$

或

$$(CH)_x + Red_2 \rightleftharpoons (CH)_x^- + OX_2 \quad (6.3\text{-}2)$$

这里的OX_1和Red_2是氧化剂和还原剂，而Red_1和OX_2是电荷转移后对应的产物。掺杂速率和最大的掺杂浓度由氧化剂或还原剂的浓度控制。实验发现在化学掺杂过程中，单体的浓度、氧化剂还原剂的性质、氧化剂还原剂与单体的比例、聚合温度、聚合气氛、掺杂剂的性质及掺杂程度等诸因素将影响导电高聚物的物理和化学性质。

同样，聚乙炔也可以用电化学方法掺杂，即

$$(CH)_x - e \rightleftharpoons (CH)_x^+ \quad (6.3\text{-}3)$$

或

$$(CH)_x + e \rightleftharpoons (CH)_x^- \quad (6.3\text{-}4)$$

这里的e为电极上的电子，它来自氧化剂还原剂。在电化学掺杂方法中，掺杂浓度是由掺杂过程中所通过的电量来决定的。显然，掺杂程度与外加电场和离子扩散速率有关。

与化学方法相比较，电化学方法具有掺杂过程可以定量控制以及所得产物可进行可逆的氧化-还原反应等优点。因此，它是导电高聚物制备的常用方法，尤其对像聚吡咯、聚噻吩等芳香类的导电高聚物极为合适。

2　导电塑料

导电性塑料是指体积电阻率小于$10^6\ \Omega\cdot cm$或电导率大于2 S/cm的一类聚合物。在20世纪80年代以前，人们一直认为塑料为绝对的非导体材料。1977年日本学者K.Siakawa和Mac.Diarmid首次开发出电导率为10^3 S/cm的聚乙炔，并于1986年将其进行双向拉伸改性处理，电导率可达10^4～10^5 S/cm，接近金属铜和银的电导率。这时，人们才认识到塑料也可成为导体，而且是一种电的良导体。目前，已开发的结构型导电塑料品种有：聚苯胺、聚对苯亚基、聚乙炔、聚苯基乙炔、聚吡咯及聚噻吩等。

导电塑料可分为结构型和复合型导电塑料两大类。

结构型导电塑料（又称本征型导电塑料），由于结构原因，塑料本身具有导电性或经过其他途径使之具有导电性能的塑料。结构型高分子导电材料主要有：π共轭系高分子，如聚乙炔、聚吡咯、聚对苯亚基、聚苯胺、层状高聚物等；金属螯合物，如聚酮酞菁；电荷转移型高分子络合物，如聚阳离子、CQ络合物。

结构型导电性塑料具有质轻、导电性好、防腐蚀、防生锈等优点，是一类很有发展前途的导电材料。但到目前为止，虽对结构型导电聚合物的研究已逾十载，然而离实际大规模应用还有很远的距离，至今大量生产的很少。这主要是因为以下几方面的原因。①加工性不好，迄今为止导电聚合物都不具有可熔的热塑性加工特点；而且，具有可溶性的聚合物品种也不多，目前只有可溶性PAn和聚3-长链烷基噻吩两种；大多数聚合物都为不溶不熔，难以加工。可溶性导电



聚合物可采用溶液流延或浇铸的方法成形。②导电稳定性不好，掺杂剂毒性大，随着芳杂环导电聚合物的开发，解决了导电聚合物化学和环境不稳定性问题；但掺杂物本身的不稳定，也会导致导电聚合物不稳定。③较难合成结构均一的聚合物，导电聚合物都存在着化学结构上缺陷，各个层次上的凝聚态也存在多分散性。④价格高，只有 PAn 的加工费用稍低。

复合型导电塑料是指经过物理改性后具有导电性的塑料。一般是以聚合物为基体，加入各种抗静电剂、导电填料或亲水性聚合物等复合而成。复合型导电塑料较传统的金属导体有重量轻、总成本低，可以在较宽范围内调节导电性等优点，重要的是其实际加工应用较为简便，这使得它的研究和应用较结构型导电塑料更为成熟。复合型导电塑料可分为：①抗静电剂添加型；②炭黑添加型；③金属系添加型；④共混型；⑤表面处理型。按导电塑料所能达到的电性能可将材料分为：导电塑料、半导体、超导体，它们的用途及电阻率如表 6.3-7 所示。

表 6.3-7　不同种类材料的电性能

材料	体积电阻率 /Ω·m	用　途
抗静电体	10^7 ~ 10^{10}	防静电地板、地毯，集成电路产品的包装
半导体	10^{-5} ~ 10^7	复印电极板、静电记录纸导体 10^{-8} ~ 10^{-5}电路元件、电缆半导体电层
超导体	≤10^{-8}	电磁屏蔽材料、导电涂料

导电塑料按照材料的最终使用用途，可分为：抗静电材料、半导体材料和导体材料、电极材料、超导体材料、电磁波屏蔽材料。

2.1　复合型导电塑料

复合型导电塑料是指经物理改性后具有导电性的塑料，一般是将导电性物质如炭黑、金属粉末或细片、金属纤维等掺加于树脂中制成的。一些导电塑料及其电磁屏蔽性能列于表 6.3-8 中。

表 6.3-8　复合型导电塑料及其电磁屏蔽性能

导电填料	塑　料	填充率（体积分数）/%	屏蔽效果 /dB	生产厂家
Al	聚碳酸酯、ABS 混合料	—	0.5 ~ 960 MHz 45 ~ 65	美国 Mobay Chemical 公司
Fe 纤维	尼龙 6、聚丙烯、PP、PC	20 ~ 27	60 ~ 80	日本钟纺公司
不锈钢纤维	聚氯乙烯	6%（质量分数）	40	美国
Cu 纤维	聚苯乙烯	10	100 MHz 67; 1 000 MHz 32	日本日立化成
镀镍石墨纤维	ABS 树脂	40	1 000 MHz 80	美国氰胺公司
超细炭黑	PP		50 ~ 1 000 MHz 40	日本三菱人造丝公司

复合型导电塑料根据其加工工艺，可分为添加型和表面处理型两种。比较两种方法，添加型导电性能稳定，可一次加工成形，缩短了加工工艺流程，便于批量生产。导电效果可以通过增加添加或填充材料的品种及数量、改变添加形式来调节。

2.1.1　复合添加型导电塑料

不同的无机导电填料与树脂经适当的分散混炼、挤出、复合层压等方法可生产具有导电性的塑料。可采用的树脂有：PVC、PP、PS、ABS、PA 及聚丙烯酸酯、环氧树脂、酚醛树脂、硅橡胶等，主要起载体和成形的作用；可使用的填料有炭黑、碳纤维、金属粉末、金属氧化物和金属纤维等，起到承载电流作用。

1）抗静电剂型复合导电塑料　抗静电剂型复合导电塑料可使塑料表面的电阻率降至 10^7 ~ 10^{10} Ω·m，具有明显的抗静电效果。其生产方式有外部涂布和内部混炼两种。使用的抗静电剂主要为表面活性剂，包括离子型和非离子型。两种类型的分子结构中都包含有亲油和亲水两种基团，作用时，亲油基与聚合物结合，亲水基向外排列在塑料表面，形成一层水膜，从而起到防止或消除静电的作用。抗静电剂型复合导电塑料加工简便，助剂添加少，广泛用于制作包装用薄膜、纺织品等领域。

2）炭黑填充型复合导电塑料　炭黑是目前添加型导电塑料中使用较多的一个填料品种。这是因为其资源丰富，价格低廉，导电性持久稳定，添加后基料导电性能可大幅度提高。

炭黑是一种天然的半导体，其体积电阻率为 10^{-1} ~ 10^3 Ω·cm，吸油值（DBP）≥1.25 mL/g，平均粒径为 25 ~ 50 μm，比表面积≥500 m^2/g。经工业加工混炼后，炭黑以粒子形式分散于塑料中，随着炭黑添加量的增加，粒子间距降低，当接近或呈接触状态后，形成大量导电网络通道，使得材料的体积电阻和表面电阻降低，导电性能提高。影响炭黑导电性的因素主要是炭黑的结构、比表面积和表面化学性能等。通常来讲，炭黑的结构性越强，比表面积越大，表面活性越低，其电导率越高。在进行炭黑添加时，辅助对炭黑进行表面偶联处理或添加适量分散剂、表面活性剂，不但能提高材料的流动性和力学性能，同时能防止炭黑粒子聚集，提高其分散性；添加适量的陶土、滑石粉、玻纤等有助于提高力学性能和导电性能。不同的加工工艺对该类材料的导电性也有一定的影响。

常用的导电炭黑为乙炔炭黑，其结构高度完整，石墨化完全，含氧、氢官能团和杂质少，可使材料获得良好的导电效果，同时可与其他种类的炭黑并用，来改善屏蔽材料的性能和节省用量。目前，国外导电炭黑的品种在不断扩展，美国 Cabot 公司和 Philips 公司都有"超导"功能的炭黑品种推出，该产品的电导率是普通炭黑的 2 ~ 3 倍，只需很少的量就能达到与一般炭黑相同的电导率，使得炭黑系导电塑料的使用效率进一步提高。但炭黑只能制成黑色制品，在一定范围内限制了其应用。

3）金属系添加型导电塑料　金属是一种良导体，在塑料中添加一定量的金属，经适当的分散混炼、成形加工后，塑料材料的体积电阻率可达 10^{-3} ~ 100 Ω·cm，成为导电性能优良的导电材料。

用于导电塑料添加的金属填料种类很多，包括金属（铜、银、镍、锌、铝）、合金（Sn/Zn）、金属氧化物（V_2O_3、TiO_2、ZnO）、金属包裹金属离子或无机物（Ni 包裹 Cu、Ni 包裹 Fe、镀金属玻璃球、镀金属云母、镀金属陶瓷）等，可以制成粉末、纤维、薄片等形状。其电导性能主要取决于金属填料的种类、填料的形状及添加量。填料的粒子越大，导电性越好；纤维状填料的长径比越大，其导电效果越

好，随添加量增加，其电导率呈上升趋势；但增到一定程度时，电导率变化趋于平缓。对填充物进行适当的表面偶联处理，可提高与基体的相容性，故电导率增加。

目前，生产中应用较多的是纤维状材料，包括黄铜纤维、不锈钢纤维、铁纤维和铝片。其中黄铜纤维价格低廉，填充效果良好，可填充到 ABS、PA、PP、PC 中；不锈钢纤维强度高，在成形加工中能保持较大的长径比，抗氧化性能好，导电性能持久稳定，但价格较高；铝片填充 PC、ABS 树脂制成的导电塑料用于计算机外壳生产，屏蔽效果也很好。与传统的金属相比较，这类导电材料有质量轻、易于加工成形和成本低的优点，因此应用范围在不断扩大。成为发展最快、最有前途的新型导电和电磁屏蔽材料。

日本东京大学技术研究所研究开发出了可以作为“电线”使用的导电塑料，成功地拓展了其应用领域。这种塑料的电阻率约为现有导电塑料的百分之一，是铜电阻率的 10 倍。具体生产方法是：将 ABS 树脂珠粒（41%）结合粒料（40%）和铜料（15%），在 240℃下搅拌 15 min，使成为粒径小至几微米的导电颗粒，在与其他成分搅拌时被半熔化，散布在铜颗粒上作为核，在塑料中互相连在一起。这种塑料的注射成形件具有导电性，可以简化配线系统。用于生产家用电器、电子机械、汽车部件等使用的复杂印刷电路板，是传统部件售价的百分之一。

2.1.2 共混型导电塑料

结构型高分子材料本身具有导电性，但这类材料的稳定性、功能性、加工再现性差且成本高，因此常采用一定的手段，改善加工性能，以提高实用性。常见的方法是将普通树脂与结构型导电聚合物通过物理或化学方法共混，使达到导电的目的。这类材料有 PAN/PE，PPY/PE，PAN/PS，PPY/PS 等。典型的产品为美国 Americhem 公司和德国的 Zippeling Kessler 公司合作开发的 PVC/PAN 共混物，PAN 为 30%时其电导率可达 125 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$；当导电聚合物的含量为 2% ~ 3%时，其体积电阻率可达 $10^7 \sim 10^9$ $\Omega\cdot cm$，用于电磁干扰屏蔽材料、导体材料和抗静电材料使用。采用化学法或电化学法将导电聚合物和基体聚合物在微观尺度内共混（即纳米级），得到有互穿或部分互穿网络结构的导电塑料也是目前研究的热点。

2.1.3 表面处理型导电塑料

表面处理型导电塑料是不同于添加型和共混型导电塑料的，它是运用表面喷镀或涂覆金属导电层的技术，使材料具有一定导电性能的导电塑料。表面处理是一种简单、经济、有效的方法，包括表面粘贴金属箔、真空喷镀、火焰喷镀、离子电镀、覆盖导电涂料等。可用于涂覆的金属包括铝、铜、银等，其导电性按银、铜、镍、石墨依次降低，一般应用于装饰材料、汽车、电子器件装置等。

2.2 结构型导电塑料

2.2.1 聚苯胺

聚苯胺的英文名称 polyaniline。

对聚苯胺的研究已有近百年的历史，直到 1980 年成功地聚合成电活性的聚苯胺膜，才发现它具有优良的导电性能。目前，聚苯胺是最有希望获得应用的一种结构型导电聚合物，因此对其研究十分活跃，并且进展也比较快。

聚苯胺与其他类型导电聚合物有所不同，因受氧化程度和质子化程度不同而存在着多种化学结构，并可通过控制质子化程度来控制其电导率。它在不同的氧化-还原状态下具有可逆性，且具有不同的结构、组分、颜色及电导率。其完全氧化型和还原型都为绝缘体，只有在中间氧化状态通过质子酸掺杂后，才能形成电的良导体，其电导率最高可达10 ~ 10^3 S/cm。聚苯胺的掺杂材料和掺杂机理也与其他导电聚合物不同，它具有独自的掺杂现象。它通过质子酸或三氯化铝掺杂而导电。在具体掺杂过程中，聚苯胺大分子的数目并没有发生改变。

纯聚苯胺具有良好的热稳定性，本征态的聚苯胺在 360℃才发生分解；它耐氧化性及环境稳定性好；它化学稳定性好，几乎不溶于任何溶剂。

处于导电状态的掺杂聚苯胺，由于强烈的大分子间作用力，使聚苯胺分子链呈现高刚性，表现为不溶不熔，加工性不好，使聚苯胺难以获得实际应用。实际上应用的聚苯胺并非纯聚苯胺，而是具有一定强度可加工的改性聚苯胺共聚物。例如，1981 年美国与德国两个公司合作开发聚苯胺共聚物，外观为深绿色粉末，相对密度为 1.36。

此外，聚苯胺可与 PVC、ABS、PC 等共混，可用注射、挤出、吹塑等方法成形。例如，在聚苯胺中加入 70% 的 SPVC，产品的电导率为 125 S/cm，抗拉强度为 42 MPa，断裂伸长率为 250%。

2.2.2 聚对苯乙炔（PPv）

聚对苯乙炔的英文名称为 poly（*p*-phenevinylene），属于 $\pi-\pi$ 共轭型导电聚合物；它具有较高的电导率，其电导率为 3×10^{-1} S/cm；而且还可作为电致发光材料。聚对苯乙炔作为电致发光材料最早于 20 世纪 90 年代由英国剑桥大学开发成功，它可发出波长 551 nm 的光，发光率为 0.75%。

纯聚对苯乙炔虽难以加工，但由于聚对苯乙炔可先制成预聚物，然后通过减压抽真空加热制成导电膜，加工问题得到解决。因此，聚对苯乙炔成为 90 年代研究最多的导电材料。聚对苯乙炔的改性品种一为在苯环上引入取代基，二是对乙烯基改性。在苯环上引入取代基的有聚（2,5-二庚基对苯亚基乙炔），代号 Hp-PPv，可溶于氯仿、甲苯等有机溶剂；因而，可采用流延方法加工成膜。

2.2.3 聚苯亚基

聚苯亚基的英文名称为 polyaraphenlene。

聚苯亚基有化学缩合聚合和电化学聚合两种合成方法。化学缩合聚合的产物为不溶不熔的褐色粉末，难于成形加工。而电化学聚合可得到薄膜状产品，其颜色也很深；但电化学聚合的产物聚合度小，仅为 20，电气特性和力学性能低；为提高其聚合度，必须采用可溶性预聚体转换工艺，即在成形加工的预聚体阶段就予以成形，成形后再进一步聚合，聚合度为 80 ~ 110。

聚苯具有较高的导电性，可进行 n 型和 p 型掺杂；用 $AlCl_3$ 进行气相掺杂后，其电导率为 10^{-2} S/cm。聚苯在电化学上也显示出有趣的特性，已有用于电池电极的报道。

2.2.4 聚噻吩

聚噻吩的英文名称为 polythiophenes。聚噻吩的加工改性品种为聚烷基噻吩，它为在噻吩的 3 位上引入烷基，提高其可溶性。随烷基的增大，溶解性增大，导电性下降。当 R 为—CH_3 或—C_2H_5 时，其电导率为 5.1×10^2 S/cm。

聚 3-磺酸烷基噻吩为水溶性聚噻吩，它具有自掺杂性能，随相对湿度的不同，电导率在 $10^{-7} \sim 10^{-2}$ S/cm。用溴掺杂后，电导率可提高到 10^2 S/cm 范围内。该聚合物可制成水溶液，进行溶液浇铸成形。

2.2.5 聚吡咯

聚吡咯的英文名称为 polypyrroles。用于导电的聚吡咯为 3 位取代 PPy 的衍生物，已分别合成了聚 3-烷基吡咯、聚3-烷基噻吩吡咯等品种。聚吡咯的导电性很好，用五氟化硼掺杂后，其体积电阻率仅为 10^2 $\Omega\cdot cm$。

聚吡咯是少数高稳定性导电聚合物，其膜制品在空气中具有优良的稳定性。

聚吡咯的力学性能不好，常用其与 PVC、PVA 等复合，以提高其强度。



2.2.6 聚乙炔

聚乙炔的英文名称为 polyacethlene，是最早开发的导电聚合物品种。

纯聚乙炔的导电性不高，但经过掺杂后，聚乙炔导电性极高；如聚乙炔用碘掺杂后，电导率可达 10^4 S/cm；经双向拉伸处理后可达到 10^5 S/cm。它是一种优良的导体材料，是室温下导电性最好的非金属材料。

聚乙炔的最大缺点为加工性能不好，这极大地限制了其应用。虽然其导电性十分好，但目前对其研究较少，应用也未见报道。

2.3 导电塑料的应用

导电塑料的主要用途有以下几个方面。①在电子、电器领域中作集成电路、晶片、传感器护套等精密电子元件生产过程中使用的防静电周转箱、IC 及 LCD 托盘、IC 封装、晶片载体、薄膜袋等。②防爆产品的外壳及结构件，如：煤矿、油船、油田、粉尘及可燃气体等场合中使用的电器产品的外壳及结构件。③中、高压电缆中使用的半导电屏蔽料。④电讯、电脑、自动化系统、工业用电子产品、消费用电子产品、汽车用电子产品等领域中的电器产品 EMI 屏蔽外壳，主要是起到防止带电和消除静电的作用。形成批量生产的厂家有美国 A.Schulman Inc.，Astec.Corp，Fiberfil Div.LNP Corp，Thermofil Inc.Fiberite Corp 等；日本有东京油墨、大日精化、大日本油墨、昭和电工、住友酚醛等。

2.3.1 碳系填充型导电塑料的应用

导电炭黑、石墨和碳纤维填充制品的体积电阻率为 $10^2 \sim 10^9\ \Omega\cdot cm$，其中炭黑填充是主流，炭黑填充型导电聚合物之所以被广泛采用，其一是因为导电炭黑价格较为低廉；其二是因为炭黑能根据不同的导电性需求有较大的选择余地，它的制成品的电阻值可在 $10^2 \sim 10^9\ \Omega$ 之间的宽广范围内变化；其三是导电性持久、稳定；因此是理想的抗静电材料。但是它的制成品仅限于黑色，并对材料性能影响较大，需要配套改性技术。

炭黑填充型导电塑料的主要用如下。

1）与集成电路相关的领域　集成电路块、场效应管、晶体管等电子元器件在加工、装配、包装、运输等生产过程中，常常因震动、摩擦产生的静电而损坏，甚至造成整台机器的报废。这些电子元器件对静电的敏感程度小至 100 V，大至上万伏不等。几百伏以至上千伏的静电是非常容易产生的，有实验表明：人在低温度环境中的干燥地毯上行走时，可产生 5 000 V 的静电，戴着橡胶手套与塑料容器接触时，可产生 6 000 V 的静电，即使是不戴手套用手直接与塑料容器接触，也会产生 200 V 的静电。由此可见，在这一领域中防静电、除静电措施的重要。炭黑填充型导电塑料的电阻值可在 $10^2 \sim 10^9\ \Omega$ 间调节，完全可以满足这类材料的防静电、除静电需求。其主要产品有：电子元器件在周转、保管、搬运过程中使用的周转箱、托盘、支架、封装等。

2）医疗、煤矿、纺织等洁净、易爆环境　导电塑料在这些场合用作电器设备的外壳或结构件。

3）高压电缆、通讯电缆领域　近年来，随着用电量的增加，使电缆朝着高压化的方向发展。为使制造工程简化，需要新的被覆构造，即用导电塑料作半导电层。这是为了缓和导体表面电位梯度，防止导体与半导体间的部分放电。这类材料的体积电阻率为 $10^0 \sim 10^4\ \Omega\cdot cm$。

4）面状发热体　导电塑料还可以作为热源被利用。这是利用在导电塑料上施加电压，电流通过后电阻产生焦尔热量的原理，这类材料的体积电阻率为 $10^0 \sim 10^4\ \Omega\cdot cm$。

在国外，碳系填充型导电塑料已经形成为一个十分成熟的市场，较大的生产厂商有美国的卡伯特公司、原联碳公司、GEL 公司、3M 公司等，日本的东芝化学、住友酚醛塑料是主要厂商，还有东丽、东洋油墨制造、东京油墨、日本合成橡胶、神户制钢所等，芬兰的 PREMIX，韩国的 LG 公司。

2.3.2 金属填充型导电塑料的应用

这类导电塑料主要用于电磁波屏蔽场合。近年来由于集成电路和大规模集成电路技术的发展，数字化电子机器已从工业用向民用品发展。为了提高处理能力，使用的电子线路和元件越来越集成微型化、高速化，其信号水平减小，这使从外部侵入的电磁波与控制信号相接近。此外，电子设备也向外放射电磁波，因此很容易造成电子机器的误动作、图像和声音干扰。进入 20 世纪 80 年代，电子机器的壳体大多采用塑料材料代替金属。这是由于塑料作为壳体具有质轻且强度高、耐腐蚀、易加工、生产效率高、总成本低等优点。但是，塑料是绝缘体，对于电磁波来说，完全可以透过。因此，赋予塑料壳体电磁波屏蔽能力就成为一个有待研究的十分迫切的课题。

目前，具体实施的屏蔽方法很多，大致分为在塑料表面形成导电层的方法和将导电性填料混入到塑料中制成导电塑料的方法两种。不同的屏蔽方法各有其优缺点和适用范围，以往应用较多的是锌喷镀和导电涂料法。近年来，导电塑料法引起了人们的兴趣，这方面的研究报道很多，这是由于导电塑料法具有 3 个显著的优点：①无需二次加工；②屏蔽性与成形制品一次完成（省力、经济）；③在长期使用过程中（如震动、湿热环境因素下）安全、可靠，不会像表面法那样产生剥离和脱落现象。

EMI 屏蔽塑料多以各种工程塑料为基材，使用的金属填料主要是不锈钢纤维，也有的使用黄铜短纤维、铝片、镍纤维等。制品的体积电阻率为 $10^{-1} \sim 10^{-3}\ \Omega\cdot cm$，电磁波屏蔽效果为 30～60 dB。碳纤维、特种导电炭黑虽然不是金属填料，但其制成品也可在电磁波屏蔽场合应用。当一些制品在比较苛刻的使用环境中要求具有强度高、质量轻、壁薄、注射成形易流动等特点时，就要采用碳纤维填充的材料，目前市售的高档笔记本电脑、手机壳体材料即是采用碳纤维填充的 PC/ABS 合金。

3 导电薄膜

3.1 导电膜

白川英树采用高浓度的 Ziegler-Natta 催化剂，由气相乙炔出发，直接制备出自支撑的具有金属光泽的聚乙炔膜；在取向了的液晶基质上成膜，聚乙炔膜也高度取向。

处于导电状态的掺杂聚苯胺，由于强烈的大分子间作用力，使聚苯胺分子链呈现高刚性，表现为不溶不熔，加工性不好，使聚苯胺难以获得实际应用。为此，人们采用改进聚合方法、采用取代苯胺聚合等方法，制成部分可溶性聚苯胺。可溶性聚苯胺可溶于二甲基亚砜、吡啶、*N*-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺等有机溶剂和浓硫酸，从而可将聚苯胺配成溶液，并由此制成导电薄膜。聚苯胺薄膜的机械强度十分低，需通过控制分子量、接枝共聚等方法改进，从而获得实际性应用。

聚对苯有化学缩合聚合和电化学聚合两种合成方法。化学缩合聚合的产物为不溶不熔的褐色粉末，难于成形加工。而电化学聚合可得到薄膜状产品，其颜色也很深；但电化学聚合的产物聚合度小，仅为 20，电气特性和力学性能低；为提高其聚合度，必须采用可溶性预聚体转换工艺，即在成形加工的预聚体阶段就予以成形，成形后再进一步聚合，聚合度为 80～110。

聚吡咯是发现较早并经过系统研究的导电聚合物，也是



少数高稳定性导电聚合物，吡咯很容易电化学聚合，形成致密的薄膜，其电导率高达 10^2 S/cm 数量级，仅次于聚乙炔和聚苯，其膜制品在空气中具有优良的稳定性。

我国南京大学的薛奇和石高全制成了分子量定向排列、高分子量、堆砌致密的聚噻吩薄膜，其抗拉强度超过普通铝箔，薄膜厚度方向和平面方向的电导率相差上万倍。

（1）电极材料

在20世纪80年代，人们用聚乙炔膜作电极制成“塑料电池”。聚乙炔可用于二次电池的电极材料及太阳能电池材料，结构元件、电磁波屏蔽材料、电致变色材料方面的应用也正在开发之中。它作为电池电极材料具下述优点：①在电解液中聚乙炔不溶解；②它是多孔性的物质，比表面积在 50 $cm^2 \cdot g^{-1}$ 以上，离子易扩散；③它本身是导电体；④电位高；另外还存在有机物特有的耐久性问题，电压高就意味着必须要找到在高压下稳定的有机溶剂，不过，若这些问题获得解决，那么，具有合成高分子的易生产加工成膜和可挠曲等特点的轻便、小型、高比能量的二次电池就有可能实现商品化。

（2）金属防腐膜

因为导电高分子膜层不但结合了导电性、环境稳定性及可逆的氧化还原特性等物理化学性能，而且能使金属表面活性钝化而防腐；其不但对腐蚀介质物理隔离，而且能有效地把金属腐蚀限制在膜基界面上，并改变金属的腐蚀电位，所以人们对导电高分子膜层防腐产生了兴趣。而在导电高分子中，以聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩及其衍生物为主，所以它们成为金属防腐膜层的主要研究对象。

目前，导电高分子膜层主要用电化学法、化学法合成制备。由于电化学法把导电高分子的合成与成膜一次完成，所以电化学法制备导电高分子膜简单易行。而化学法合成过程比较复杂。因为PAN和PPy研究较多，所以以下主要以这两种聚合物为例简单介绍导电高分子膜的制备方法。

1）化学法　聚苯胺在表面活性剂存在下能溶解于有机溶剂中，因此在氧化剂和掺杂剂作用下把苯胺合成聚苯胺中间态氧化物EB（emeraldine）后，溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮（NMP）中，在金属基体表面用浇铸法制备聚苯胺膜层。对于聚吡咯膜层的处理，是用聚吡咯与乙腈或环氧树脂混合制成油漆状，浇铸于金属表面。而聚噻吩膜层是以乙腈为溶剂在中碳钢上制备而成。可见，化学法制备导电高分子膜层工序繁多，而且成本也高。

2）电化学法　用电化学法制备导电高分子膜层有如下优点。①液体溶液对环境无污染，而且可以大大降低材料的成本及废物处理的费用。②导电高分子的合成和膜层的沉积能一步完成，这种工艺高效、产物单一而且容易实现自动化。③反应条件温和，可在室温、低电流和低电压下操作，因而产品成本相对低。④膜的性能可以通过改变参数如电流密度、单体类型、单体浓度、电解液的类型、电解液的浓度，反应介质、pH值和反应时间来控制。所以人们更多地选择电化学法制备导电高分子膜层。

电化学合成聚苯胺主要在 0.1～2 mol/L 的 H_2SO_4 与 0.1～0.3 mol/L 的苯胺或 0.1～0.5 mol/L的草酸与 0.1～0.3 mol/L的苯胺条件下进行，认为随草酸和单体浓度的增加，聚苯胺膜层的生长速率也增加。当然也有在 1.0 mol/L 高氯酸中电化学合成的报道。但这些工艺由于技术保密的原因，电参数和溶液的其他成分没有给出。

但PAN和PPy是阴离子导体，很容易在膜中溶解氧并吸附腐蚀介质。研究发现在中性介质中沉积的膜层，均匀性比在碱性介质中高。用电化学法合成导电高分子膜层时，主要的添加剂为硫酸、草酸、高氯酸、对甲基苯磺酸钠及其盐。电化学法的优点是电流小、电流效率高，而且膜层均匀。

（3）气体分离膜

现代气体分离技术中，膜分离技术由于能耗和成本比其他分离方法低，并且无环境污染，因而十分引人注目。利用导电高分子溶液浇铸成膜后，通过掺杂－脱掺杂－再掺杂循环的方法可简单控制聚苯胺膜的形态结构，改变聚苯胺膜对不同气体的透过率，如：通过对聚苯胺LB膜的制备及气敏特性的研究，研究各种气体与聚苯胺膜或聚吡咯膜的作用引起的电导率变化规律，可将聚苯胺膜用于化学传感器，以检测气体 NO_2、SO_2 等有毒气体。

（4）电致变色器件

电致变色器件是在施加电压后，能显示可逆颜色变化的器件。随着电压的变化，导电高分子聚吡咯、聚噻吩都呈现一定的颜色变化。聚苯胺薄膜可在无色—淡黄色—绿色—黄色—黑色间变化。聚吡咯可在黄色—蓝紫色间变化上万次以上，聚噻吩也可在红色—蓝色间变化。日本学者曾用电化学方法将聚邻苯二胺（无色—红色）、聚间氨基苯磺酸（无色—蓝色）和聚苯胺（无色—绿色）复合制成了原理型电致变色材料，在该领域作出了较为成功的探索。

3.2　透明导电膜

透明导电膜是一类兼具透明性和导电性双重功能的材料，作为光电子科技领域的主要光学材料之一，已有不少科技工作者对其进行开发研究。仅用本征导电高分子制成的薄膜一般都存在力学强度低和透明度差等问题。人们较为熟悉的玻璃基片上生成的氧化铟、氧化锡等半导体薄膜与金属薄膜虽然透光率和导电率较大，但耐折曲性、耐摩擦性等物理性能不太好，此外，因成本高，现在尚不能广泛用作抗静电材料。因而，以聚合物为基质的透明导电膜的研究和开发受到了人们的关注；由于改用高分子膜来代替玻璃作透明导电膜的基片，这种膜材料将成为一类有效利用聚合物的可挠曲、轻薄、耐冲击、可加工、易大面积化的功能高分子材料。

3.2.1　聚合物基透明导电膜的种类与特点

（1）导电填料类

一般认为，这类透明导电膜是由于基质中的导电粒子互相接触或处于极靠近的位置，通过空气或电解质之间的热释电子或隧道效应而导电，填料间有足够可以透光的空隙或粒子本身大小比可见光波长小而具透明性。

常采用的填料有 $MgCl_2$、LiCl 等无机盐，$SiCl_4$ 的水解产物等硅化物；金属氧化物粉末；用氧化铟（锡）、氧化锡（锑）进行表面处理的玻璃微球等，将这些导电填料分散在通常树脂中而涂在高分子膜上。除传统的在聚合物中填充金属纤维，加入金属氧化物，无机盐等填料外，得到此类透明导电膜的另一更好的途径，是可溶的有机导体在聚合物基质中进行非平衡态下的原位结晶，称为“网状掺杂”的方法。

（2）半导体薄膜类

1）氧化物类　研究较多的氧化物半导体透明导电膜是铟、锡的氧化物膜及铟锡氧化物（ITO）膜。氧化锡类透明导电膜化学稳定性、物理坚韧性好，且价格不贵，但与氧化铟类相比，其透明性和导电性都要差些。基质温度为400℃，距喷嘴距离30 cm时，用高温喷涂法得到的氧化锡膜电阻率为 10^{-3} $\Omega \cdot cm$，透光率为 90%。ITO膜是一种已十分广泛应用的透明导电膜，在其形成过程中含氧量增多可提高其透明度，而含氧量减少则导电率增大。故制造ITO膜过程中，适当规定氧化锡的加入量和膜生长过程中的含氧量是非常必要的，95%氧化铟和5%的氧化锡用电子束蒸发，低温沉积的方法可得高质ITO膜。基质温度为180℃时，200 nm



厚的膜在 570 nm 下最大透光率可达 90%，电阻率为 3×10^{-4} Ω·cm。以三（2-乙基己酸）铟和四氯化锡为原材料，不用氧掺杂的常压下化学气相沉积法（CVD）在 400℃时制得的 ITO 聚晶膜，通过改变载流气流速可调节膜中锡含量。430 nm厚的膜最小电阻率为 2.9×10^{-4} Ω·cm，550 nm 波长时透光率大于 80%。

为得到尽可能高的可见光透过率和尽可能低电阻率的 ITO 薄膜，人们探索了不同制备方法，包括真空技术，如溅射、蒸镀、电子蒸镀等，以及非真空技术，如热喷涂、涂布法等。

氧化锡镉类半导体（$CdSnO_3$、$CdSnO_4$）也可制透明导电膜，所得膜具良好的透明导电性，化学稳定性也好，已在许多方面得到应用。以氯化锌、醋酸锌等为原料，用高温喷涂法制得的未掺杂或碘掺杂的透明导电氧化锌膜，电导率约为 10^{-3} S·cm^{-1}，可见光透过率大于 85%。此外，在聚合物基质上也可形成多组分氧化物透明导电膜，如 ZnO-Zn_2O_5-In_2O_3、MgO-$MgIn_2O_4$-In_2O_3 等。

2）硫（硒）化物类　高分子膜表面生成金属硫（硒）化物也可形成透明导电膜，由一项基于硫（硒）代硫酸盐水解的化学沉积技术可制得 Cu_xS、Cu_xSe 薄膜。Cu_xS 膜在近红外区和可见光区透光率大于 80%，其他膜的透光率则可调节，层电阻为 15～1 200 Ω·Sq^{-1}。

（3）表面活性剂透明导电膜

表面活性剂的分子内既有亲油部分又有亲水部分。在聚合物表面，亲油部分与高分子结合；而亲水的极性部分在空气中排列起来吸附空气中的水分。由于表面活性剂本身以及水分的极化效应而形成导电薄层。根据亲水性部分的性质，表面活性剂的导电机制是离子导电，因此湿度对导电性的关系有很大影响。

用表面活性剂作导电物质的透明导电膜有混炼型和涂布型两类。混炼型是把表面活性剂混炼到聚合物中去。这些表面活性剂向高分子表面移动形成表面导电层，因此除了要求它们与聚合物有适当的相容性外，同时还必须具有能向表面移动的性质。当表面的导电层被除去后，内部的表面活性剂又向表面移动，导电性又再现了。涂布型是把表面活性剂涂布在高分子膜的表面上，采用喷涂、浸渍、刷子或滚筒涂布、涂布机连续涂布等方法在高分子膜上形成表面活性剂导电层。由表面活性剂涂布得到的透明导电膜的表面电阻比较高，达到 $10^6\sim10^{16}$ Ω·Sq^{-1}。

（4）金属薄膜类透明导电膜

把金、钯等金属薄膜制成透明导电膜的关键在于使其兼具金属膜的导电性和薄膜的透明性。一般来说，可以作为导电膜使用而又具有透明性的金属膜的厚度在 0.01 μm 左右，这层金属膜不一定是连续膜，只要金属颗粒之间的间隙较窄就可有一定的导电性。但是，金属膜不连续时电阻就明显增高，透明性也差；而形成连续膜时将有良好的透明导电性。不过，即使是连续薄膜，它的各种性质仍然取决于它的膜厚。由于与导电性有关的薄膜内部的晶格缺陷、电子的表面散射等原因使薄膜的电阻率一般要比本体大。

金属薄膜类透明导电膜常常是采用通常的物理气相沉积法把金、银、铜、钯、铑、铝或它们的合金沉积在高分子膜上形成的。

（5）本征导电高分子类

仅用本征导电高分子制成的透明导电膜一般力学强度较低，透明度也不好。聚合物基质上形成的导电高分子复合膜则在透明度、机械性、可加工性、环境稳定性等方面都有所改善。1985 年，Takea Ojio 和 Seizo Miyata 首次用气相聚合方法合成了透明导电的 PPy-PVA 复合膜，从而开发了导电高分子的一个新应用领域——光电领域，也使透明导电膜由无机材料向加工性能较好的有机材料方面发展。

导电聚合物，如聚吡咯（PPy）、聚噻吩（PTh）、聚苯胺（PAN），因有多种用途，引起了广泛注意，但每种用途都由于某种不良性质而受到影响，如难加工性、不稳定性，人们常合成共聚物或复合物来解决这些问题。用化学聚合方法在聚丙烯腈基质上形成了 PTh－PAN 透明导电膜，解决了聚噻吩难加工的问题，所得膜的电导率依引发剂种类或浓度不同可达 $10^{-7}\sim10^{-3}$ S·cm^{-1}，593 nm 下最大透光率为 90%。将 PET 基质进行预处理，用扩散、氧化聚合法分别合成了 PAN-PET、PPy-PET 复合膜，集 PAN、PPy 和基质 PET 的优点于一体，具较高的电导率和透光率及良好的稳定性，耐折，耐摩擦，易于掺杂和去掺杂。用同样方法在尼龙 6 基上合成了 PAN-N、PPy-N 两种透明导电膜，电导率分别为 1.12×10^{-3} S·cm^{-1}、2.35×10^{-3} S·cm^{-1}，透光率都大于 75%。

3.2.2 聚合物基透明导电膜的制备和应用

（1）制备

1）物理法　为制造聚合物基的透明导电膜，人们采用了各种不同工艺，并尝试了一些新制备方法，都获得了不同程度的成功。

用得较多的是蒸发法和溅射法，蒸发和溅射镀膜的整个过程都在真空环境中，可防止膜料和基片污染，并消除空间碰撞。磁溅射技术还具有高沉积速率，易大面积化，基质上膜厚均一等优点。

另外两种常用的物理技术为高温喷涂法和金属有机沉积法（MOD）。高温喷涂是一种比较简单，廉价易行的非真空技术，但它对过程参数敏感。金属沉积也可在空气中进行，所需仪器也不贵，且产生的膜光滑，此法已成功用于合成不同氧化物和金属膜。

可溶性有机导体在聚合物基质中非平衡态下的原位结晶也是一种较好的制备透明导电膜的途径，可在相当低的渗流阈值下制得高导透明膜。但此法只限于有限的几种可溶性有机电荷转移络合物（CTC）盐，如已获得成功运用的四氰代二甲基苯醌，即 TCNQ 自由基盐，而 TCNQ 晶体的热稳性和水解稳定性也还极其有限。

2）化学法　化学法多用于制备本征导电高分子类膜，如气态聚合、电化学聚合，用得更多的则是扩散－氧化聚合。Bi Xiantong 等用电化学聚合法合成了 PPy-PPTA 复合导电膜，所得膜的电导率、力学性能都较好，但该法受电极材料和面积的限制，不易广泛应用。扩散－氧化聚合能使导电分子均匀分散于基质中，更有利于合成导电聚合物。此法所用试剂便宜，易大面积化成膜，所得膜的电导率也较大。与它们相比，气态聚合则由于干燥条件下而易于加工，且在不降低电导率的情况下即可提高透光率。

无机物类透明导电膜也可用化学法制备，如化学气相沉积法（CVD），该法无需真空条件，易大规模化应用，而且可涂覆各种不同的复杂形状。另一种化学法是基于无机盐水解的非电子沉积技术，可使无机导电层和有机聚合物基质有效地结合。

（2）性能

见表 6.3-9。

（3）应用

透明导电膜可应用于电子照相记录、固体显示、光存储、终端机、防静电（静电屏蔽）、光电变换元件、热反射、面发热器等。

表 6.3-9　不同方法制备透明导电膜的性能

材料	制备技术	厚度 /μm	载流子浓度 /cm^{-3}	迁移率 /cm^2·V^{-1}·s^{-1}	电阻率 /Ω·cm	平均透过率
TO	spray pyrolysis（Ar annealed at 400℃）	0.59	9.5×10^{19}	13	5×10^{-2}	0.8～0.9（0.5～2）
TO	CVD	0.6	9×10^{18}	10	7×10^{-2}	0.9～0.95（0.3～0.7）
ATO	ARE	≈0.5	—	—	$\approx8\times10^{-5}$	0.85（0.4～1.8）
ATO	spray pyrolysis	0.35	$\approx5\times10^{20}$	≈10	$\approx10^{-3}$	0.85～0.9（0.3～1.0）
ATO	CVD	0.36	1.2×10^{20}	23	$\approx2\times10^{-3}$	0.85～0.91（0.4～0.7）
FTO	spray pyrolysis	0.5	$\approx5\times10^{20}$	23	5×10^{-4}	0.85（0.4～1）
FTO	ultrasonic spray	0.3	—	—	6×10^{-4}	0.84（0.6）
P-doped TO	CVD	0.15	6.5×10^{19}	26	$\approx3\times10^{-3}$	>0.95（0.3～0.7）
In-doped TO	solution growth（In doped by diffusion）	≈0.35	$\leqslant10^{20}$	3	$\approx10^{-2}$	≈0.8（0.3～0.7）
IO	evaporation	0.27	4.7×10^{20}	74	1.8×10^{-4}	0.90（0.3～0.7）
IO	spray pyrolysis（Ar annealed at 400℃）	0.14	7.8×10^{19}	30	2.7×10^{-3}	0.8～0.95（0.5～2）
ITO	evaporation	0.25	3.8×10^{20}	43	3.7×10^{-4}	0.8～0.9（0.4～1.0）
ITO	electron beam evaporation	≈0.4	—	—	$\leqslant3\times10^{-4}$	0.9（0.3～0.7）
ITO	ARE	—	$\approx10^{21}$	≈30	$\approx7\times10^{-5}$	>0.90（0.4～1.2）
ITO	r.f. sputtering	≈0.7	$\approx6\times10^{20}$	35	$\approx3\times10^{-4}$	≈0.90（0.3～0.7）
ITO	magnetron sputtering	0.08	$\approx10^{21}$	10	4×10^{-4}	≈0.85（0.4～0.7）
ITO	spray pyrolysis	0.46	4.9×10^{20}	51.5	$\approx2.5\times10^{-4}$	0.80～0.90（0.4～1.0）
ITO	ultrasonic spray	0.6	—	—	1.8×10^{-4}	0.88（0.6）
ITO	CVD（vacuum annealed at 400℃）	0.95	8.8×10^{20}	43	$\approx1.8\times10^{-4}$	0.90（0.5）
F-dopedIO	reactiveion plating	0.15	7×10^{20}	13	$\approx7\times10^{-4}$	0.80（0.4～0.7）
ZO	ARE	0.25	$\approx10^{20}$	≈30	$\approx8\times10^{-4}$	0.88（0.3～0.7）
ZO	magnetron sputtering	0.1	$\approx2\times10^{20}$	≈16	$\approx2\times10^{-3}$	>0.9（0.4～0.8）
ZO	spray pyrolysis（H_2 annealed at 350℃）	—	—	—	$\approx10^{-3}$	≈0.9（0.3～0.7）
Al-doped ZO	spray pyrolysis（vacuum annealed at 500℃）	≈0.5	$\approx4\times10^{19}$	≈20	$\approx7\times10^{-3}$	0.80～0.85（0.5～2.0）
IZO	spray pyrolysis	0.7	$\approx4\times10^{20}$	≈15	$\approx8\times10^{-4}$	≈0.9（0.4～1.5）
CTO	r.f. sputtering	≈1.0	2×10^{21}	30	$\approx1.7\times10^{-4}$	0.85（0.5～0.65）

1）太阳能电池　透明导电膜在太阳能电池上的应用主要是作异相结太阳能电池的透明电极，如 SnO_2：F 或 ITO 膜在 Si 太阳能电池中应用效率达 7.5%，在 P-i-n 结构中 10% 的效率已有报道；半导体/绝缘体/半导体太阳能电池（SIS），如喷涂法制备的 SnO_2/SiO_2/n-Si 电池的效率达 14%。其他一些结构如喷涂的 ZnO/P-CdTe，溅射的 ITO/P-CdTe，效率均可达 8%～9%；用作太阳能电池中的抗反射层，SnO_2 和 In_2O_3 反射指数均处于 1.8～2.0 之间，使它们能够作为硅太阳能电池的抗反射层，研究表明 SnO_2 的存在能增加电池的短路电流。

2）防霜玻璃　为防止飞机、轮船、车辆等的挡风玻璃结冰和低温下胶合层变脆，致使撞击性能降低，要求对玻璃表面提供 0.4～1.2 W/cm^2 的表面功率加热，并保持良好的透光性，显然透明导电膜适合这种要求。瑞典在这方面已取得较大成功，所用透明导电膜是 SnO_2，反射率 0.2，我国也在进行这方面的研究工作，已有产品出现。

3）气敏器件　环境问题的日益突出，使得污染控制、有害气体防护和燃烧控制等领域研究成为越来越紧迫的课题，从而促使人们对气敏材料和器件进行研究，这方面的研究最早是在陶瓷领域，近来由于薄膜技术的飞速发展，所制备的气敏薄膜质量与陶瓷相似，而且轻便、制作简单，因而引起了人们的极大兴趣，SnO、ZnO 等薄膜在探测 CO、CO_2、H_2、H_2S、乙醇等气体方面显示了令人鼓舞的结果。以 ZnO 为基的一种简单气敏器件已有报道，利用 SnO_2 膜作为烟探测器也已出现。随着技术的发展，薄膜在气敏材料领域将发挥更大作用。

4）电致变色器件　节能是当今世界共同关注的一个重大问题。电致变色灵巧窗就是在这种背景下出现的，它能根



据太阳光强度来改变透过率和反射率，从而少用空调，节省照明电能，达到节能目的。这种器件一个重要部分是透明电极，要求器件褪色态时可见光区透过率在85%以上，因而电极不光要光透性能好，而且面电阻要低，化学稳定性要好，透明导电膜适合这种应用。SnO_2 是最常见的作为电致变色器件透明电极的材料，器件基本结构为 $SnO_2/WO_2/PEO/V_2O_5/SnO_2$。ZnO 也是可选电极材料之一。

4 导电纤维

所谓导电纤维一般指电阻率在 10^8 Ω·cm 以下的纤维（20℃，65% *R.H*）。最早的导电纤维是利用金属的导电性能制成的金属类导电纤维，主要有不锈钢纤维、铜纤维和铝纤维。这类纤维的导电性能优良，且耐热、耐化学腐蚀，但制造困难，尤其是较细的单丝造价很高，与普通纤维混纺加工难度大，性能也较差。另外，采用金属喷涂法，也可使纤维具有导电性。其后出现的碳素纤维具有良好的导电性、耐热性、优良的耐化学药品性和高初始模量，但纯碳素纤维的力学性能，比如径向强度等就显得很不理想，因而限制了它的用途。因此，人们不断探索开发其他类型的导电纤维，如利用具有良好的导电性能的金属化合物制造导电纤维，这些金属化合物有铜、银、镍和镉的硫化物和碘化物，利用这些金属化合物与成纤高聚物共混或复合纺丝，也可用吸附法或化学反应法将金属化合物处理在纤维里，制成导电性能优良的导电纤维。

非金属合成导电纤维是在合成纤维的表面涂敷炭黑而制成。1980年开始了导电纤维的白色化研究，日本帝人公司首先研制成功一种无色的可染性导电纤维，为导电纤维的使用开辟了新的途径。

导电纤维利用的是导电成分赋予纤维导电的性能，这里所用的导电成分也主要有四种：即金属物质、炭黑、导电型金属化合物、高分子导电材料。

导电纤维的制造方法有四种：混纺法，即将金属纤维与普通纤维混纺；掺杂法，即将导电性物质与普通成纤物质掺杂在一起纺丝，得到导电纤维；直接纺丝法，即用导电性高分子进行直接纺丝；后处理法，主要是在普通纤维表面进行化学反应，使导电性高分子吸附在纤维表面，使普通纤维具有导电性能。

4.1 分类及制造

4.1.1 金属导电纤维

金属纤维出现于20世纪60年代，最早由美国 Bekaert 公司推出商品化不锈钢纤维“Bekinox”。金属材料的纤维化方法包括拉伸法（单丝拉伸法、集束拉伸法，直径8～35 μm）、熔融纺丝法（直径8～35 μm）、切削法（直径15～300 μm）、结晶析出法（直径0.2～8 μm）等，使用最多的金属材料为不锈钢，也有铜、铝、镍等。通常制成短纤维，与普通纺织纤维混纺织造，用于防静电地毯和工作服面料。金属纤维的特点是导电性能好（10^{-4}～10^{-5} Ω·cm），耐热、耐化学腐蚀，但抱合力小、可纺性能差，制成高细度纤维时价格昂贵，成品色泽受限制。

4.1.2 有机导电纤维

（1）普通合成纤维涂敷导电物质制成的有机导电纤维

有机导电纤维产生于20世纪60年代末期，帝人公司、BASF公司率先开发了表面涂覆炭黑的有机导电纤维。此后以普通合成纤维为基体，通过物理、机械、化学等途径，在纤维表面涂敷金属、碳、导电高分子等导电物质的方法出现过许多。此类导电纤维可获得较低的电阻率，导电成分都分布在纤维表面，放电效果好，但在摩擦和反复洗涤后皮层导电物质较易剥落。

目前应用较广的炭黑涂敷型有机导电纤维的电阻率通常在 10^3 Ω·cm。黏胶基、PAN基、沥青基碳纤维均为良好的导电纤维（10^{-3}～10^{-4} Ω·cm），且高强、耐热、耐化学药品。但纤维模量高、缺乏韧性、不耐弯折、无热收缩能力，不适合于纺织品使用。碳短纤维可填加于地毯胶乳中，赋予导电性。

炭黑涂敷型有机导电纤维的制备方法如下。

1）化学镀法和真空蒸发吸附法　合成纤维编织成针织物经化学镀或真空镀膜，再解编制成导电纤维。美国 Rohm-andHaas 公司用化学镀层方法在尼龙纤维表面镀银制成导电纤维 XStatic，东洋纺公司用低温熔融态金属浸渍制成具有金属皮层的导电纤维。Statex 公司的 ExStat 则是采用化学镀银技术制成的导电纤维。表面金属化导电纤维的电阻率可达到 10^{-4} Ω·cm，但耐久性、可纺性和染色性能较差，应用范围受到限制。

2）缝隙式机械涂敷法　金属粉末或炭黑添加于黏合剂（白乳胶、丙烯酸树脂、环氧/PA树脂等），黏合剂定量注射到隙缝上，纤维连续通过缝隙时涂敷于表面。固化后经防水处理，制成导电纤维。电阻率可达 10^{-2}～10^{-3} Ω·cm。日本帝人公司的“梅塔莱安”即以聚酰胺为基材，以此法涂炭黑粉末制得。

3）嵌碳法　采用皮芯复合结构的合成纤维为基材，皮层有较低的熔点。纤维在与炭黑相接触的状态下加热，当皮层软化时炭黑嵌入纤维表面。英国 ICI 公司曾以 PET、PA 为基材用此法生产导电纤维。

4）渗入法　日本菱田三郎将涤纶置于含 Na_2S 和 HCl 混合溶液的密闭容器中，然后再经含硫化铜和还原剂的混合溶液处理，在 Na_2S 与 HCl 反应产生的 H_2S 气体高压作用下使 Na_2S 渗入纤维内部，使涤纶获得耐久的导电性。

5）络合法　1977年波兰 Okoniewskim 等人将腈纶浸于铜盐溶液，使其吸附二价铜离子，再用还原剂使二价铜离子还原为一价铜离子，一价铜离子与腈纶纤维上的氰基络合并生成铜的硫化物，在纤维表面形成导电层。80年代出现基体纤维在处理液或特殊气氛环境中进行化学反应，在纤维表面形成金属化合物的方法。例如日本蚕毛染色公司采用 PAN 纤维制造的桑达纶“SSN”，日本帝人公司在 PET 纤维上形成 CuI 导电层的“T－25”（10^7～10^8 Ω·cm），我国以 PAN、PA 为基体生产的 ECN 导电纤维。

6）吸附法　以普通合成纤维为基体，经氧化剂处理后吸附苯胺单体，并引发聚合反应，形成有良好导电性能的聚苯胺导电层。1987年日本菱田三郎等人将 PET 纤维经碘及碘化钾处理后置于吡咯蒸气中，并引发聚合反应，在 PET 表面形成经掺杂的聚吡咯层，纤维的电阻率达 1.7×10^{-2} Ω·cm。

（2）复合纺丝法制成的有机导电纤维

为寻求导电性能及耐久性更好的导电纤维，1974年美国 DuPont 公司率先开发了以含炭黑的 PE 为芯 PA－66 为鞘的皮芯复合导电纤维 AntronⅢ，1978年日本东丽公司生产了以含炭黑的聚合物为岛 PAN 为海的海岛型导电纤维“SA－7”。此后各大化纤公司纷纷开始含炭黑复合导电纤维的研究与开发，到80年代末期，日本炭黑复合型导电纤维的年产量达到200 t。1987年日本武田敏之研制了“芯-中间层-鞘”结构的复合导电纤维，其中芯层和鞘层含聚乙二醇、间苯二甲磺酸钠等亲水性物质，中间层为含35%炭黑的 PA。炭黑复合型有机导电纤维的电阻率通常在 10^5 Ω·cm。

由于炭黑复合导电纤维通常呈灰黑色，不适合于浅色纺织品，故其应用范围受到限制。曾对炭黑复合导电纤维采用增加含消光剂皮层的方法屏蔽炭黑的黑色，但效果有限；采用普通合成纤维长丝和炭黑复合导电纤维长丝做成混纤丝的



方法可降低灰度，但导电能力受到影响。

80年代开始了导电纤维的白色化研究，以粒径约1 μm的铜、银、镍、镉等金属的硫化物，或其碘化物、氧化物为导电物质，复合纺丝制得适合各种染色要求的白色导电纤维。如Rhonepoulence公司利用化学反应制成CuS导电层的Rhodiastat导电纤维；帝人公司制成表面含有CuI的导电纤维T-25；钟纺公司制成ZnO_2导电的Belltron632、Belltron638；尤尼吉卡公司开发了Megana。1989年日本押田正博以含CuI的PE为芯PET为皮制得导电涤纶，其电阻率随CuI的粒度减小而减小。当CuI的粒度从1.5 μm下降到0.9 μm时，纤维表面电阻率从5.4×10^{10} Ω·cm降至4.2×10^{8} Ω·cm。金属化合物复合导电纤维的导电性能较炭黑复合导电纤维差。

复合纺丝法制得的有机导电纤维中导电组分沿纤维轴向连续，易于电荷逸散。各种成纤高聚物均可作为复合纺丝法导电纤维的基体。导电组分由导电物质、高聚物和分散剂等助剂组成。导电物质的含量视聚合物基体种类、导电物质类型和分布方式而异，一般在20%~65%。提高导电物质的含量和粒度有利于纤维的导电性能，但导电物质在聚合物基体中难以均匀分散、纺丝液流动性差、纺丝困难，纤维力学性能恶化。制造导电复合纤维的技术关键在于提高导电物质在基体中的分散性。复合结构有皮芯结构、单点或多点内切圆结构、三明治式夹心结构、共混结构等等。炭黑或金属化合物在复合结构中受到保护，故有良好的耐久性，是目前应用最广的结构形式。其中，炭黑复合纺丝时有较低的电阻率，金属化合物复合纺丝时有较好的品种适应性。

(3) 导电聚合物制成的有机导电纤维

自1977年美国科学家A.F.Heeger发现聚乙炔经掺杂有明显的导电能力以来，聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等导电聚合物有迅速的发展，目前加碘聚乙炔的导电能力已达到室温下金属铜的水平（10^{-4} Ω·cm）。但导电聚合物目前尚难应用于纺织品：主链中的共轭结构使分子链僵直，不溶不熔，难以纺丝加工；某些导电聚合物中的氧原子对水极不稳定；某些导电聚合物的单体有毒且怀疑是致癌物质，某些掺杂剂多有毒性；复杂的合成工艺使其制造成本昂贵。

与其他导电聚合物相比，只有聚苯胺可用*N*-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、二甲基丙烯脲（DMPU）、浓硫酸等溶剂，采用湿法纺丝或干湿法纺丝直接加工成导电纤维，但NMP价格昂贵，浓硫酸对设备的耐腐蚀性提出了苛刻的要求。

聚苯胺（PAN）原料易得，合成简单，具有较高的电导率和优良的电磁性能。由于具有潜在的溶液加工可能性，同时还具良好的环境稳定性，被认为是最有应用前景的导电聚合物。国内外学者对它的合成、分子结构、导电机理等进行了大量的研究，近几年研究的重点转向应用开发。制备聚苯胺导电纤维就是其中一个重要的应用研究领域。聚苯胺导电纤维可分为聚苯胺本体导电纤维和聚苯胺复合导电纤维。

1) 聚苯胺本体导电纤维　用聚苯胺制备导电纤维，不仅导电性优良持久，而且可通过改变掺杂酸的浓度，调节纤维的电阻率，这是其他导电纤维所不具备的性质。但是制备聚苯胺本体导电纤维有些关键技术要突破：①合成高分子量聚苯胺；②配制出稳定的纺丝溶液；③选择合适的纺丝方法和凝固剂体系。

为合成高分子量聚苯胺，国内外学者进行了大量的研究，认为在低温条件下聚合有利于获得高分子量产物。还有人用十二烷基苯磺酸（DBSA）、甲苯磺酸（TSA）等为掺杂剂，代替盐酸、硫酸等无机酸，功能磺酸在反应中还充当乳化剂和表面活性剂，这样不仅提高了聚苯胺的分子量，还提高了聚苯胺在合成反应体系中的溶解性。

由于聚苯胺不能熔融，只能采取溶液纺丝法，提高聚苯胺在有机溶剂中的溶解性是解决其可加工性的关键。经过大量的研究，采用*N*-甲基吡咯烷酮（NMP）作溶剂，但是聚苯胺溶液含量被限制在8%以下，而且溶液配制30 min内即出现凝胶。为解决凝胶问题，钟汉权等人研究了聚苯胺溶解性差、难以形成稳定的纺丝浓溶液的原因，改变了以部分氧化式聚苯胺作为成纤聚合物的传统做法，而用还原式聚苯胺作为成纤聚合物、*N*-甲基吡咯烷酮为溶剂，制备出纺丝溶液，在完成纺丝后，再对纤维进行氧化掺杂处理，赋予纤维导电性，取得较好的效果。

目前聚苯胺纺丝方法有干湿法和湿法两种，在众多的纺丝溶液体系和凝固剂体系中，纺丝比较成功的溶剂只有二甲基丙脲（DMPU）和1,4-环己二胺，但这两种溶剂价格昂贵，国内不生产。由于聚苯胺本体导电纤维对溶剂和纺丝设备要求高，而且纤维强度较差，脆性大，因此目前较有应用前景的是聚苯胺复合纤维。

2) 聚苯胺复合导电纤维　张清华等以浓硫酸为溶剂，将一定比例的聚苯胺和尼龙11溶解在浓硫酸中，静置脱泡，配制成纺丝浆液，采用自制的耐腐蚀不锈钢湿纺设备纺制聚苯胺/尼龙11共混导电纤维。研究了聚苯胺在共混导电纤维中的形态分布，结果表明：聚苯胺与尼龙-11是一个基本不相容的共混体系。在应力作用下，聚苯胺沿纤维方向取向，形成微纤状分布状态，这种微纤的分布形态促使导电组分形成更多的导电通道，有利于提高纤维的导电性能。

用涤纶（PET）作基材，采用就地氧化聚合吸附的方法制得PAN/PET导电复合纤维，其导电性及稳定性的优劣很大程度上取决于基材纤维能否有效地吸附聚苯胺。PET纤维结构致密、疏水性强，聚苯胺的吸附是难点。解决这个难题的思路是将PET纤维预吸附单体苯胺，然后加入氧化剂，使苯胺氧化聚合，在纤维表面及内表层生成聚苯胺，其中氧化剂的选择很关键，通常采用的氧化剂有：过硫酸铵、重铬酸钾、高锰酸钾、过氧化氢等。

4.2 主要用途及性能

4.2.1 性能

导电纤维-金属纤维、碳纤维、导电成分覆盖型纤维、导电成分复合或混合型纤维，由于导电性能优越且具有耐洗涤、耐摩擦等性能，所以广泛应用于纺织品、通用工程、耐热工程塑料、汽车制造、运动器材、航空及宇航等方面。导电纤维的特点、导电性能、基本规格、物理性能、电阻及电阻率见表6.3-10、表6.3-11 、表6.3-12。

表6.3-10　导电纤维的特点及导电性能

导电纤维名称	特　点	电阻率/Ω·cm
金属（不锈钢、铜、铝）导电纤维	导电组成均一型的导电纤维，具有优良的导电性、耐热、耐腐蚀性，柔软，但相对密度大，强伸和摩擦特性与有机纤维不同，混纺性差，价格昂贵	$10^{-5}\sim10^{-2}$
碳纤维	属导电成分均一型导电纤维，具有良好导电性，耐热性，耐化学药品性，高初始模量，但某些力学性能例如径向强度较低，只限于复合材料中使用	$10^{-5}\sim10^{-2}$



续表 6.3-10

导电纤维名称	特点	电阻率/Ω·cm
金属化合物型导电腈纶	由于纤维让 Cu^+ 与 $-CN$ 络合形成 Cu_9S_5，导电网络纤维的导电层耐久，且不损伤纤维的柔软性、扭曲及滑爽性、保持原纤维的手感和力学性能	$8.2\times10^{-1}\sim10^3$
金属化合物型导电锦纶 6 金属化合物型导电锦纶 66	用含铜离子和辅助剂混合液浸渍处理锦纶纤维，所得导电纤维仍可进行染料染色，而不失去导电性保持原纤维力学性能	$10^1\sim10^3$
化学镀铜腈纶	金属膜能牢固粘附在纤维上，对纤维的结构和性能均无明显影响	2.9×10^{-3}
S_A-7 炭黑复合电腈纶短纤维	属海岛型复合纤维，炭黑高浓度集中于岛相，形成纤维纵向导电通路，具有聚丙烯腈纤维优良物性	7×10^3
Antron 炭黑复合导电锦纶 66	是以含炭黑高聚物为芯，尼龙 66 为鞘的同心圆状芯鞘复合导电纤维，保持锦纶 66 纤维全部优良物理力学性能	$10^2\sim10^5$
PAREL Ⅱ 炭黑复合导电锦纶 6	长丝导电组分在中间的三层同心圆型复合纤维，炭黑含量少，导电性好，纤维力学性能符合要求	$10^2\sim10^5$
皮芯复合导电涤纶	以涂 SnO_2 的 TiO_2 与 PE 液态石蜡硬脂酸为芯，以 PET 为皮，芯/皮比例为 1:6，纤维保持优良物性	5.5×10^7
T-25 导电涤纶	碘化亚铜在 PET 纤维表面形成导电层，是物性优良的白色导电涤纶	$10^7\sim10^8$

表 6.3-11 导电丝基本规格

编号	名义规格/dtex	基体	导电物质	颜色	生产厂家
1#	20/3	PA66	碳	深灰	首诺
2#	26.7/4	PA66	碳	深灰	首诺
3#	22.2/3	PA6	碳	深灰	钟纺
4#	21.7/6	PET	碳	黑	钟纺
5#	22.2/3	PET	金属化合物	白	钟纺
6#	22.2/3	PA6	金属化合物	白	钟纺
7#	27.8/3	PA6	碳	浅灰	帝人
8#	24.4/1	PA6	碳	黑	BASF

表 6.3-12 导电丝的物理性能、电阻及电阻率

编号	细度/dtex	条干CV/%	强度/cN·dtex	断裂伸长率/%	沸水收缩率/%	电阻/Ω·cm⁻¹	电阻率/Ω·cm
1#	23.2	6.29	1.57	243.74	0.0	2.12×10^6	3.77×10^1
2#	29.6	6.50	1.66	224.78	3.8	6.44×10^6	1.74×10^2
3#	24.7	4.54	2.74	62.67	8.8	2.33×10^7	6.50×10^2
4#	24.7	1.29	3.44	43.22	8.9	2.75×10^8	5.88×10^3
5#	24.0	2.12	3.21	36.65	9.9	2.05×10^8	3.89×10^3
6#	26.3	1.74	3.26	57.08	8.5	5.93×10^8	1.53×10^4
7#	30.6	6.35	1.54	60.06	9.0	1.59×10^7	4.29×10^2
8#	26.3	6.54	4.16	43.29	6.1	1.09×10^8	2.86×10^0

4.2.2 应用

1）导电纤维用于抗静电产品　随着高科技的发展，静电危害所造成的后果已不仅仅限于安全问题。静电放电造成的频谱干扰危害，是在电子、通信、航空、航天以及一切应用现代电子设备、仪器的场合导致设备运转故障、信号丢失、误码的直接原因之一。在石油化工、精密机械、煤矿食品、医药等行业均对静电的防护有特殊的要求。

2）导电纤维用于电磁波屏蔽和吸附材料　日本用表面敷铜的导电纤维"桑达纶 SS-N"混纺或做成非织造布，现已大量用于抗静电及电磁波屏蔽和吸收材料，如作轮船的电磁波吸收罩等，可防止雷达信号产生叠影。利用导电纤维对电磁波的屏蔽性，可用作精密电子元件、电子仪器、高频焊接机等电磁波屏蔽罩，作为特殊要求房屋的墙壁、天花板等的吸收无线电波的贴墙布，或航空、航天部门的电磁波屏蔽材料。用化学镀或电镀法制得的导电布有较强的屏蔽微波作用。若再复合一层电磁波吸收层，即可用于从事雷达、通讯、电视转播、医疗等工作人员的有效防微波工作服。此外若将 3%～8%的碳纤维、金属铜纤维或混有镍纤维的玻璃纤维，均匀分散在聚苯乙烯或其他热固性塑料中，可制成有很好屏蔽电磁波性的薄膜，并可改善薄膜的电性能和力学性能。

5 导电涂料

导电涂料是电导率在 10^{12} S/m 以上，具有半导体至导体性能的涂料。

导电涂料是由成膜物质（黏结剂）、颜填料、助剂及溶剂组成的，其中，至少有一种组分具有导电性能，以满足形成涂层后电导率在 10^{12} S/m 以上的要求。

5.1 分类

根据成膜物质是否具有导电性，导电涂料可分为添加型导电涂料与非添加型导电涂料。成膜物本身是绝缘体，由于添加填料或助剂使涂层具有导电性，这种涂料称为添加型导电涂料。成膜物本身具有导电性，不需添加导电性组分，称为非添加型导电涂料。

根据应用特性，可将导电涂料归纳为 4 大类。

1）作为导电体使用的涂料，如：混合式集成电路，印刷线路板，键盘开关，冬季取暖和汽车玻璃防霜的加热漆，船舶防污导电涂料等。

2）辐射屏蔽涂料。

3）抗静电涂料。

4）其他，如电致变色涂层、光电导涂层。

5.1.1 添加型导电涂料

添加型导电涂料是由导电填料、绝缘性成膜黏合剂、助剂和溶剂组成的。导电填料可以分为下列类别：金属类、碳类、金属氧化物类、无机盐类、导电高分子类、复合导电填料以及作为抗静电剂使用的表面活性剂类。

（1）导电涂料的组成及其选择



导电涂料通常由导电填料、基体树脂、助剂和溶剂组成，经机械混合后将其涂覆于高分子材料表面，形成一层固化膜，从而产生导电效果。

1）导电填料及其选择　导电填料是导电涂料的重要组成部分。导电填料的选择，主要是根据需要选择合适的导电填料的种类、形状和用量。常用的导电填料包括金属系填料、碳系填料、金属氧化物系填料以及复合填料等。

金属系填料主要是银粉、镍粉和铜粉等，其中银粉的化学稳定性好，导电性高，但价格昂贵，使用受到限制，一般用于重要的、可靠性高的电气设备上。镍粉价格适中，性能也比较稳定，故应用较为广泛。铜粉具有较好的导电性和低廉的成本，作为导电涂料中的金属填料，越来越受到人们的重视。但铜粉的抗氧化性较差，在制备导电涂料过程中，为了防止铜粉的氧化以及保持稳定的导电性能，一般采用抗氧剂对铜粉进行表面处理，或用较不活泼的金属（如 Al，Sn 等）包覆铜粉。抗氧剂主要包括有机硅、有机钛、有机磷、有机铝和有机胺等化合物。也可以在制备导电涂料时，加入必要的还原剂或其他添加剂组分，从而获得具有一定抗氧化性的导电涂料。

碳系填料有石墨、乙炔炭黑、炉法炭黑和槽法炭黑等。石墨的层状结构不稳定，故不宜单独作为导电填料使用。通常情况下，炭黑的吸油值越大，结构性越高；氢含量、氧含量、挥发分、灰分和水分越低，则其导电性越好。一些高结构性的炭黑，如乙炔炭黑和炉法炭黑，其粒子链和网络能形成导电性配合体，因而导电性能较好。

此外，还有金属氧化物填料，如氧化锡、氧化锌等，它们具有相对密度小、化学性能稳定，并可制备透明涂层等优点。常用的复合填料有玻璃珠、铜粉和云母粉外包覆银粉以及炭黑外包覆镍粉等多种。

导电填料的形状根据制备工艺不同可制成球状、片状、针状和纤维状粉末等多种形状。一般来说，导电填料的粒子越小，涂料的导电性越好，使用片状填料比用球状填料的导电性要好。导电填料的用量选择也很重要，用量过少，导电填料无法形成连续的网络，影响涂料的导电性能；用量过多，也会使涂层强度降低。因此，对各种导电填料要选择其合适的用量范围，其中金属系填料的相对密度大，用量较多，而其他种类的导电填料用量较少。

2）基体树脂及其选择　基体树脂在导电涂层中起骨架作用，因此基体树脂的选择应考虑涂装方式、干燥方式、被涂物的种类等因素。基体树脂必须能使制备的导电涂料具有一般涂料的性能，如成膜性、附着力、耐久性等。此外，基体树脂还应对导电填料具有一定的亲和性和润湿性。常用基体树脂及其性能比较见表 6.3-13。

表 6.3-13　常用基体树脂及其性能

种类	溶剂	干燥温度/℃	优　　点
纤维素	酯及酮	20～80	膜坚硬，可焊接，施工方便
丙烯酸	酯及酮	20～80	对塑料附着力牢固、坚韧，耐化学药品
醇酸	烃及芳烃	20～120	低温烘烤，适用于热敏材料
酚醛	烃及芳烃	150	耐溶剂，耐磨
环氧	酮及芳烃	20～180	耐化学药品优良
热固性乳胶	水	20～120	兼具醇酸与水性漆的优点

基体树脂的分子量对导电涂料的性能有很大影响。若分子量过小，成膜后涂层骨架强度下降，从而影响涂层的其他物理性能；分子量过大，则涂层的韧性降低，脆性增大，同时造成金属微粒间树脂膜层厚度的增加，从而影响涂层的导电性能。通常，基体树脂的分子量以 5 万至 7 万为宜。

在导电涂料常用的一些基体树脂中，以丙烯酸和聚氨酯两类树脂的综合性能较好，使用较多。尤其是丙烯酸树脂在塑料表面具有很好的附着力和较高的硬度，而且其耐热、耐候、耐化学试剂及防水性能在常用基体树脂中均属上乘，表 6.3-14 写出了部分丙烯酸导电涂料的一般特性。

表 6.3-14　部分导电涂料的一般特性

特性	银粉/丙烯酸（D500）	银铜粉/丙烯酸（CP×5）	镍粉/丙烯酸（PN101）	炭黑/丙烯酸（XC12）
相对密度	2.6～3.6	1.8～2.0	1.8～2.0	0.8～1.2
体积电阻率/Ω·cm	$5\times10^{5}\sim10^{4}$	$<5\times10^{-4}$	$<5\times10^{-3}$	5×10^{-2}
连续使用温度/℃	-50～100	-50～85	-50～85	-50～100
屏蔽效果/dB	45～65	30～60	30～60	20～50

3）助剂和溶剂的选择　为了提高导电涂料的施工性能，促使导电填料分散均匀，并改善涂料流平性和润湿性，增加补强性等，在导电涂料中应添加一些含硅和含羰基的有机物作为助剂。添加有机硅有利于涂料的流平性和导电填料的分散性，如 γ-缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷（A-187）和 γ-（甲基丙烯酰氧基）丙烯三甲氧基硅烷（A-174）等。添加含羰基物质有利于金属微粒的抗蚀性，尤其是对于铜镍系导电涂料，一般使用钛酸酯偶联剂来改善填料的润湿性，如异丙基三（二辛基焦磷酸酯）钛酸酯（KR-38S）和四异丙基双（二辛亚磷酸酯）钛酸酯（KR-41B）等。钛酸酯偶联剂在联结无机填料和有机基体树脂方面取得了突破性的成功，它在无机物和有机物界面之间形成活性有机单分子层，一端与无机物表面发生结合，另一端则与有机物发生化学作用或物理缠结，使之构成有机结合的整体。因此钛酸酯偶联剂作为导电涂料的助剂具有十分重要的作用。

此外，在导电涂料成膜过程中，溶剂对涂层性能影响也很大。因此，溶剂的选择应适合所用的基体树脂以及涂装方式，并且不降低导电填料的稳定性和涂层的理化性能。

（2）影响导电性因素

影响导电涂料性能的因素很多，除了前述导电填料的种类、形状、用量、分散状态，基体树脂的种类以及助剂和溶剂的性能等因素外，导电涂料的充分固化也非常重要。因为导电涂料在流动态时，几乎没有电流通过，随着涂层干燥、硬化才具有导电性，因此在施工中应注意控制涂料的固化温度。温度过高，溶剂挥发加剧，涂层易出现针孔，造成导电性能下降；温度过低，则固化时间延长，导电填料易沉降，出现基体树脂浮于涂层表面的现象，从而造成表面导电性能的恶化。

涂层厚度的增加，使导电性能相应提高，但厚度增加到一定程度后，导电性能增长趋于平稳。因此可选择合适的涂层厚度，以获得需要的导电性能，通常涂层厚度控制在40～60 μm较为适宜。

研磨时间对涂料中导电填料的细化和分散具有决定性作用，研磨时间延长，可以使导电性能相应提高，但时间过长，涂料会出现凝胶现象，所以必须控制研磨时间。

此外，施工中涂料黏度也有影响，黏度增大，涂层的导电性能有一定提高，但导电涂料耗用量相对增大，导致生产成本的增加；黏度太低，导电填料的分散性变差，沉降速率加快，涂料的各项性能均受影响。

5.1.2　非添加型导电涂料

在添加型导电涂料中，作为成膜物的材料本身是绝缘



体。当作为成膜物的高分子化合物本身具有导电性时，不需添加导电填料，这种导电涂料称为非添加型导电涂料。导电聚合物的研究开始于 20 世纪 70 年代，至今仍是人们研究的热点。能用于导电涂料的导电高分子有：聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩。

虽然掺杂聚乙炔是目前研究得最充分并已商品化的导电高分子薄膜，但是它在空气中的不稳定性仍然是应用的主要障碍。聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺是较适合商品化应用的材料。它们可以用电化学或化学方法合成。尽管它们的导电性低于聚乙炔，但它们能满足许多应用要求，既可以作为成膜物，又可以作为导电剂使用。作为涂层的应用，可归纳为两大类，一类是导电功能，另一类是电致变色功能。

1）聚苯胺　聚苯胺作为材料的研究有明显的进展。通过仔细控制氧化聚合反应条件，可得出分子量高、缺陷少的聚苯胺，聚苯胺可溶于甲基吡咯烷酮等一些溶剂中，因此可以成膜。将膜做定向拉伸处理，可以得到各向异性的薄膜，电导率可高达 10^4 S·cm^{-1}。用作涂层的聚苯胺正在迅速商品化。Americhem 和 Zipperling－Kessler 已生产可用于挤出工艺过程的聚苯胺颗粒分散体。这种产品可用于制造导电膜或涂层，或制成导电性共混物。Nest 和 Hexcel 也在开发聚苯胺导电粉。

美国研制成功了一种抗腐蚀导电涂料。该涂料由两层组成，聚苯胺为底涂层，上面涂耐久性面漆，如环氧树脂。这种涂层用于航天飞机发射时保护发射台免受腐蚀性气体的侵蚀。

2）聚吡咯　尽管聚吡咯作为导电高分子的特征并不典型，然而它有可能是最有应用前景的。通过选择适当的掺杂反离子，可以改善它的力学性质和化学稳定性。在聚合物或无机材料表面迅速进行的聚吡咯氧化聚合反应可以形成稳定的导电薄层。聚吡咯已有商品化的产品。美国 Milliken 公司用聚吡咯制成导电涂料，涂于纤维表面，制成抗静电的遮蔽物、窗帘、隐形服等。Ciba Geigy 用吡咯制成导电板材。过去涂印刷线路板的孔是个复杂而费时的工艺过程。用化学沉积聚吡咯层形成电极的方法大大简化和加速了这一工艺过程。

3）聚噻吩　Hoechst 已经制造了抗静电聚噻吩膜。但是目前还没有商品化。

共轭高分子氧化、还原时，电子状态发生变化，因而其颜色也发生变化。当施加于涂层的电压，按电化学氧化还原方式变化时，涂层颜色也随之变化，这种现象称为电致变色。例如，聚苯胺可以发生如下颜色变化：黄色—绿色—暗蓝色—黑色。聚噻吩在还原态是黑绿色，氧化态是蓝色，中性是红色。这些电致变色涂层有可能用于计算机、录像、印刷和信息系统，然而，目前还未见实用化的报道。

5.2　应用

5.2.1　在电子、电器工业中的应用

印刷线路板通常是在铜箔层压板上把线路以外部分的铜箔蚀刻掉而制成的。这种方法工艺复杂，把大部分铜箔蚀刻掉造成浪费和污染。把导电涂料直接在底板上描制线路的方法能更经济地制作大块线路板。作为线路使用的主要是银和铜类涂料，作为电阻器使用的主要是碳类涂料。

导电涂料用于开关和键盘可以制成薄膜开关，从而使仪器的薄型化成为可能。薄膜开关主要有两种：①在聚酯等薄膜上用银或碳类涂料印制上线路和接点，其中银涂料回线的接点部分或整个回路是用碳类导电涂料印刷的；②在可挠曲板（在薄膜上附上金属箔，即为可挠曲板）上，用碳类导电涂料印刷图形，把它作为保护层进行蚀刻，制成薄膜开关，在这种方法中，要求碳类导电涂料起耐刻蚀液的作用。

cds－高分子复合膜可用于电子照相和制作电子器件。利用半导体硫化物的超微粒状的有机溶胶，经涂布干燥，可以方便地制成这种半导体涂膜。

5.2.2　在海洋防污涂料中的应用

近年来，导电涂料用于海洋防污的研究报道逐渐增多，在国外已在中小型船舶上试用。把导电涂料涂于船壳上，通电时在涂膜周围产生次氯酸盐，这样可以防止海生物附着在船体上，达到防污的目的。

5.2.3　电热涂料

这种涂料是利用涂层的导电性将电能转化为热能，用于多种需要加热的场合，如建筑物取暖，建筑物、车辆、飞机、船舶的窗玻璃或反射镜的防结冰、防霜、防雾以及用于电火工品等。温室地面涂料、不需烧结的耐温耐水导电辐射涂料、电热涂料用于多功能取暖器，电热涂料用于火工品，所谓火工品是一种装有定量炸药，可以用预定的刺激量激发，并以爆炸或燃烧产生的效应完成规定功能的元件或小型装置。将导电涂料用于可燃电底火之中。当可燃电底火通电时（如直流电压 25 V）导电涂料将电能转化为热能，受热后的导电涂料加热其下面的击发药，使击发药起化学反应，点燃电底火。

5.2.4　电磁波屏蔽涂料

在计算器、录像机等电子仪器设备中都使用微电流，它们很容易受到外界电磁波的干扰而产生错误的指令，使仪器设备不能正常工作。同时，这些仪器本身工作时也向外发射电磁波，影响周围的仪器设备。由于轻型价廉的要求，电子仪器外壳大多采用塑料，普通的塑料制品是绝缘性的，不具备防止电磁波干扰的性能。因此，需要采取办法，解决电子仪器设备中电磁波干扰问题。目前，许多国家都制定了相应的法规，限制电子仪器设备产生的干扰性电磁波。在仪器表面涂覆导电涂料是电磁屏蔽的方法之一。

6　导电胶黏剂

随着科学技术的迅速发展，各种电子仪器设备被广泛使用。目前，许多电子仪器设备中的零部件已开始微型化，并使用一些难以焊接和耐热性不高的材料。在这些零部件制造与装配过程中，采用一般的焊接方法进行元件间的导电连接往往会发生连接处的接头不牢、零件变形、使用性能下降和零件遭到破坏或不能进行焊接等问题。在这种情况下，采用性能良好的导电黏合剂进行连接就可以避免上述问题的发生。

一般地，导电型胶黏剂分为两种。一种为结构性的，如大分子吡啶类物质等，这种物质中含有导电基团。它们的导电性能已有不少报道，并正在成为功能材料中的热点，但此类物质的研究还不十分充分，尤其是其抗环境性能离实用尚有不小距离，合成制备方法也十分困难，此类物质的电阻率也差强人意。另一类就是填充型的，即在传统的黏合剂中加入导电物质。这种黏合剂可以是无机酸、环氧树脂、丙烯酸酯、聚氨酯、改性酚醛树脂等；而导电物质可以是 Au、Ag、Cu、Al、Fe、Zn、Ni 粉和石墨及一些化合物。这一类功能物质自 20 世纪 70 年代问世以来，其研究已较为充分，品种也十分繁多，用途各异。用户在需要使用导电胶时，应从两个方面考虑：一个是所用环境如何，要求粘接强度如何，这两个因素决定使用何种黏合剂；另一个就是要求制成的导电胶的电导率为多少数量级，时效性怎样，这主要从导电物质的种类上考虑。常用导电物质的电阻率见表 6.3-3。

填充型导电黏合剂不仅可以将导电材料连接起来，还可以使在被连接材料间形成导电通路。它具有粘接范围广、操作简单、粘接强度高、固化温度低和成本低廉等优点。这类导电黏合剂品种繁多，按导电情况，可分为两大类：各向同



性均质导电胶黏剂（ICA）和各向异性导电胶黏剂（ACA）。ICA是指各个方向均导电的胶黏剂；ACA则不一样，如Z－轴ACA是指在Z方向导电的胶黏剂，而在X和Y方向则不导电。当前的研究主要集中在ICA方向。若按导电黏合剂中导电填料的种类不同，可将导电黏合剂分为银系导电黏合剂、金系导电黏合剂、铜系导电黏合剂和碳系导电黏合剂等。

6.1 组成

导电性黏合剂一般由导电性填料、胶黏剂、溶剂、添加剂构成。

6.1.1 导电性填料

它是一种使导电黏合剂具有导电性的材料，如：金、银、铜、镍等金属粉，炭、石墨以及它们的混合粉都有这种功效。从价格、耐环境可靠性、实际效果等多方面考虑与分析，以使用银粉为最多。以银粉为例，为获得高的性能，就需要充分控制银粉的大小和形状。球形粉的比表面积小，导电性差，通常0.1～1 μm的微细银粉厚度在0.1 μm以下，或粒径为1～10 μm的枝状粉也是代表性填料。另外粒径的分布也很重要。同样的粒径要达到某一电阻率，比表面积越大，填充量越小。

6.1.2 胶黏剂

它是在与被黏物黏着的同时，使导电性填料呈现链状连接并使导电胶膜具有稳定的物理和化学性能的材料，可根据使用目的和所要求的特性选用合适的胶黏剂。如丙烯酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂等，在众多黏合剂中尤以环氧树脂性能最好，其粘附性能好，内聚强度高，低收缩性，耐高低温和耐化学性好，掺和性好，可用多种固化剂固化。环氧树脂类黏合剂的一个主要缺点是性脆，冲击韧性差。因此往往需要加入一些高分子化合物和填料改性，以便制得强度高、韧性好、耐热性佳的黏合剂。

6.1.3 溶剂

溶剂是在为改善黏合剂的操作性时使用的。在引线的粘接等场合可以使用，但在面粘合的情况下最好不用溶剂。应根据胶黏剂的种类选用其他的良溶剂，另外干燥速率、沸点等与操作性也有密切的关系。

6.1.4 添加剂

添加剂有提高导电性填料分散性的分散剂，使操作性能适中增加的均涂剂，使黏着强度提高的补强剂等许多品种。这些是为辅助胶黏剂的特性而添加的，一旦加多了就影响导电性，需限定在最低程度。

6.2 种类及固化条件

导电黏合剂按干燥及固化条件可分为以下几种。

6.2.1 常温干燥型、常温固化型

这是在室温下干燥固化的一类，使用丙烯酸等热塑性树脂，通常含有溶剂，靠溶剂挥发而固化，不发生交联，抗拉强度最高可在40 kgf/d。这类黏合剂黏着强度不高，用于引线的粘接及铆接等导电补强场合。

6.2.2 热固化型

热固化型是在100～300℃温度范围内反应而固化的类型，使用环氧酚醛等热固性树脂。又分为单组分型和双组分型、溶剂型和非溶剂型。这种黏合剂在高温下与固化剂发生交联反应，转化为不溶不熔的体型结构。

6.2.3 UV固化型

UV固化型是紫外线照射使胶膜固化的类型，是把环氧等树脂和光反应引发剂作为胶黏剂使用。但由于导电性填料是不透光的，容易出现固化不足的现象，所以多数情况下其性能比热固化型的差。

6.3 应用

填加型导电黏合剂使用的范围很广，可粘接引线，导电元件。在电磁屏蔽领域可填充狭缝、永久性凹槽，粘接屏蔽窗、通风波导等。可粘接的材料各式各样，如金属、陶瓷、塑料等凡是能用树脂黏着的材料几乎都能适合。但橡胶、硅橡胶、聚烯烃等一般不好粘。此外，铝等金属的表层易氧化，形成氧化物，这类金属即使能黏着，导电性也不稳定。在粘接时，粘接界面的表面处理非常关键，直接影响粘接面的电阻率及强度，须对界面进行打磨、去污、活化等处理。另外，需施加一定的压力。

6.4 使用

导电性黏合剂也与通常的黏合剂一样，是以液态提供的。可用合适的方法操作，液态下会出现一些共同性的问题。如导电填料沉淀、迁移等，使用时须充分搅拌，双组分型要求使用前混合，并在一定时间内用完，存在适用期问题。从操作角度讲，单组分使用方便，由于它们一般需要高温固化，所以使用时需小心谨慎。

导电胶黏剂Tra－duct（美国）Tra－Con的Tra－duct2929是双组分导电胶黏剂，开发用于要求低温固化和柔软性的微电子、电信包装和安装市场。这种高性能填充银的环氧树脂专门设计用于折曲线路、智能卡和粘接热敏元件与基材。Tra－duct2929可提高不同材料如金属、陶瓷、PVC、聚酯薄膜及其他各种塑料之间连接的导电和热的强度。它的柔软性使元件易于修补或替换，在基材热配不符和震动的应用场合使用是很理想的。快速凝胶时间、不成线状和细调的流变性可导出在高速设备中的可配制性能，在这种用途中快速通过对于大量生产是必需的。

NihonHanda的新产品是单组分无溶剂导电胶黏剂，它以环氧树脂为黏合剂，银粉为导电填料。

正常地，导电物质加入量越大，则制成的导电胶的导电性也越好，电阻率越低，但相应的粘接性能也变差。表6.3-15列出了一个典型实验数据。

表6.3-15 某导电物质加入量与导电胶导电性以及粘接强度关系

导电物质树脂	电导率/Ω·cm	抗拉强度/MPa
85:15	8.8×10^{-4}	2.0
70:30	1.5×10^{-3}	33.9
65:35	1.6×10^{-3}	37.5
60:40	1.4×10^{-2}	41.1
55:45	8.0×10^{-2}	48.0
40:60	2.0×10^{4}	72.7
30:80	3.7×10^{8}	92.1

迁移就是指某些导电物质在制成导电胶使用过程中，虽然已经固化，但在外界直流电场作用下和（或）湿气条件下，导电物质会产生相应的电解运动，使得胶体的电阻率在一段时间后发生变化的现象。导电胶的迁移问题是导电胶使用过程中的一大难题，它影响了导电胶的使用可靠性，目前尚无根本性的解决方法。某些严重的迁移可使胶体电阻率下降为原来的1/10～1/10^{3}。迁移与所用导电物质的类别有关，也与所用黏合剂有关。解决迁移问题的思路有三个：①从导电物质的物化性质着手，选择不产生迁移的物质作为导电物质；②导电物质与黏合剂在使用前应除潮；③消除使用场所的直流电场。常用黏合剂的耐潮性见表6.3-16。

此外，局部范围内形成填料沉积时，在黏度以及触变性、操作方面都会有些问题。

一般地，导电胶均为二组分或三组分，其保存期应视所用黏合剂的保存期而定。保存期内严格按说明书的规定存放，一旦开封，应尽快一次性使用尽。

综上所述，我们把导电胶使用过程中应注意的事项总结于下：

① 导电物质、黏合剂禁止吸潮；
② 导电物质、黏合剂禁止被氧化；
③ 黏合剂严禁光照，严禁有用组分挥发；
④ 在有效期内一次使用完；
⑤ 配制时，配比一定要准确；
⑥ 配制时，泥合一定要均匀；
⑦ 充分固化。

表 6.3-17 汇总了各种导电黏合剂的性能，表 6.3-18 及表 6.3-19 为日本、美国导电黏合剂部分品种。

表 6.3-16　常用黏合剂的耐潮性

名称	吸水率 /%	体积电阻率 /Ω·cm		耐压强度 /kV·mm⁻¹	
		常态	浸水后	常态	浸水后
酚醛树脂	0.5～0.8	4.0×10^{15}	2.5×10^{14}	90	78
不饱和聚酯	0.3～0.5	2.8×10^{15}	10^{14}	88	82
DAP 树脂	0.5	6.5×10^{14}	4.5×10^{13}	75	65
环氧树脂	0.1～0.2	4.5×10^{15}	3.1×10^{15}	98	92
环氧-酚醛树脂	0.3～0.5	2.5×10^{15}	10^{14}	88	85
聚氨酯	0.2～0.4	1.8×10^{15}	4.5×10^{14}	90	83

表 6.3-17　各种导电黏合剂的性能总汇

序号	名称	组分	使用温度 /℃	固化条件 /℃×h	电阻率 /Ω·cm	剪切强度 /MPa
1	DAD—2	二	−80～100	60×5	$10^{-3}\sim10^{-4}$	≥9.8
2	DAD—3	一	<150	160×3	$10^{-3}\sim10^{-4}$	≥14.7
3	DAD—5	二	≤180	100×3	$10^{-2}\sim10^{-3}$	≥14.7
4	DAD—6	三	≤120	60×5	10^{-3}	≥9.8
5	DAD—8	三	−60～60	室×48	$10^{-2}\sim10^{-3}$	17
6	DAD—24	二	−60～125	130×3	$(1\sim5)\times10^{-4}$	7
7	DAD—40	二	−60～60	100×1	$10^{-3}\sim10^{-4}$	7
8	DAD—54	二	−60～100	120×3	10^{-4}	7
9	DAD—4	三		80×5	1.2×10^{-3}	13
10	改进 DAD—7	五		120×3	6.83×10^{-4}	15
11	301	二	−40～100	150×2	$(2\sim5)\times10^{-4}$	15
12	303	二	−40～100	常温×48	$(2\sim5)\times10^{-3}$	9.8
13	305	一		165×2	$2.4\times10^{-3}\sim10^{-4}$	26
14	307	二	<100	150×1.5	$(2\sim3)\times10^{-4}$	15
15	901	二		120×2	$(3\sim5)\times10^{-3}$	10～14
16	HH—701	三	−50～60	120×3	$3\times10^{-2}\sim10^{-3}$	21
17	HH—711	三	−50～100	150×3	$10^{-3}\sim10^{-4}$	28
18	J—17	三	−60～100	160×3	3.28×10^{-3}	21
19	SD—101	二	≤350	160×0.7	$10^{-5}\sim10^{-4}$	15
20	SY—n	二		80×6	$10^{-3}\sim5\times10^{-4}$	15
21	T—254—2	三	−40～120	60×3	$10^{-3}\sim10^{-4}$	14
22	HXJ—13	三		80×4	$(1.5\sim5.7)\times10^{-2}$	≥10
23	HXJ—23	三		140×3.5	3×10^{-2}	>4
24	DE—42	四		80×3.5	$(1\sim4)\times10^{-4}$	≥10
25	DE—51	四		80×4	$(1\sim5)\times10^{-2}$	≥15
26	F—1	二		室温×48	$10^{-3}\sim10^{-4}$	4
27	F—2	二		室温×120	$10^{-3}\sim10^{-4}$	8～10
28	F—5	三		室温×72	$(2\sim2.6)\times10^{-3}$	10
29	F—7	二		45×72	$1.25\times10^{-3}\sim2\times10^{-4}$	14～17
30	F—10	四		(70～80)×1	3×10^{-2}	22.3
31	F—11	六		120×3	$10^{-3}\sim10^{-4}$	19
32	F—12	五		150×2	$(1\sim3)\times10^{-3}$	20
33	F—13	七		150×3	$10^{-2}\sim10^{-4}$	27～30
34	F—14	三		100×3	10^{-3}	15
35	F—15	四		室温×24	$1.2\times10^{-2}\sim6\times10^{-3}$	10～12

表 6.3-18　日本部分导电黏合剂品种

牌号	主要成分	电阻率/Ω·cm	抗剪切强度/MPa
A－I	环氧、银粉	10^{-3}	6.2
D－723	环氧、银粉	10^{-3}	1.0
D－723S	环氧、银粉	10^{-4}	2.9

表 6.3-19　美国导电黏合剂部分品种

牌号	组成	电阻率/Ω·cm	剪切强度/MPa
Able bond 58－1	金/环氧	5×10^{-4}	8.58
Able bond 55－1	银/环氧	1×10^{-4}	13.72
Able bond 163－4	铜/环氧	4×10^{-3}	9.31
EPO－Tek H20E	银/环氧	$(1\sim4)\times10^{-4}$	9.8
EPO－Tek H41OE	银/环氧	$(1\sim5)\times10^{-4}$	7
E－Solder 3205	金/环氧	1×10^{-3}	20.58

7 压电高分子

压电材料是指材料在外力作用下产生电流，或反过来在电流作用下产生力或形变的一种功能材料。

压电聚合物已成功地用于制造各种用途的压电传感器和换能器，如力敏传感器、微振动传感器、冲击波传感器、机器手敏感皮肤、麦克风、扬声器、超声换能器等等。

7.1 概述

7.1.1 聚合物的偶极矩

研究表明，非极性聚合物（如聚乙烯、聚苯乙烯）极化后，压电常数低，稳定性及重复性差，其压电性被认为是在加工和极化过程中注入聚合物内实电荷的不对称分布所引起的。只有强极性聚合物极化后，才会显示出明显的压电性，这说明聚合物的偶极矩对压电性的产生具有重要作用。

根据极性基团偶极子与大分子主链的连接关系，可将聚合物初分为3种类型：

① 型聚合物　偶极子与主链方向一致或与主链刚性连接并与其平行。

② 型聚合物　偶极子与主链刚性连接并与其垂直。

③ 型聚合物　偶极子与侧基相连并能自由旋转或独立于主链而运动。

① 型聚合物（如聚醚类）偶极子的取向被认为与大分子链的运动或大分子链末端距的变化相关。②型聚合物（如聚偏氟乙烯）偶极子的取向被认为与大分子链段的运动相关。③型聚合物（如聚甲基丙烯酸甲酯）偶极子的取向则与侧基的运动相关。可独立于主链而运动。

7.1.2 结晶性聚合物的压电性

关于压电聚合物，至今研究得最为系统的还只限于聚偏氟乙烯及偏氟乙烯与其他氟代乙烯的共聚物，这可能是因为聚偏氟乙烯体系仍是到目前为止已发现的压电性最强的聚合物（参见表6.3-20）。

表 6.3-20　常见几种聚合物的压电性

聚合物	d /10^{-12}C·N^{-1}	g /10^{-3}V·m·N^{-1}
聚（偏氟乙烯－三氟乙烯）	$d_{31}=49$	$g_{31}=140$
聚偏氟乙烯	$d_{31}=28$	$g_{31}=200$
尼龙 11	$d_{31}=6$	—
聚氟乙烯	$d_{31}=1$	$g_{31}=20$
聚丙烯腈	$d_{31}=1$	—
聚碳酸酯	$d_{33}=0.5$	—
聚（偏氰乙烯－醋酸乙烯）	$d_{31}=7$	—
聚（偏氰乙烯－苯乙烯）	$d_{31}=5$	—
聚氯乙烯	$d_{31}=1$	—
聚甲基丙烯酸甲酯	$d_{13}=0.43$	—
聚乙烯（浇铸膜）	$d_{12}=0.007$	—

关于聚偏氟乙烯的压电机理，说法颇多。但大致可分为两种理论。一种理论认为聚偏氟乙烯的压电性是源于极化过程中，由电极注入的实电荷被β晶相内部或表面上的陷阱所捕获。这种陷阱是在电场作用下形成的，而且给注入电荷以极其稳定的位置。另一种理论认为聚偏氟乙烯与压电晶体、压电陶瓷等类似，其压电性是起因于偶极子取向。β晶相的结构特点使其偶极矩最大而又有利于极化，但其居里温度仍是一个有争议的问题。压电性的聚偏氟乙烯已在不少高技术领域获得了应用。聚丙烯酸酯含有高偶极矩的极性基团，但未显示很强的压电性，这被认为是其过大的分子间作用力妨碍了偶极子的取向。

7.1.3 非晶性聚合物的压电性

早在20世纪60年代就已经注意到了一些非晶的（无定形）极性聚合物极化后，具有相对明显而且稳定的压电性。后来发现了聚偏氟乙烯的强压电性以及压电性与其β晶相含量成正比的关系，使得强压电性似乎只是与晶体性质联系在一起。但是，1980年S.Miyata等人报道了偏氰乙烯[$CH_2=C(CN)_2$]与乙烯类单体的共聚物经同一拉伸和极化条件处理后，显示出与聚偏氟乙烯相当的压电性。偏氰乙烯的均聚物是不稳定的，易于水解，但与乙烯类单体共聚后却是稳定的。偏氰乙烯与醋酸乙烯酯共聚物的压电常数 d_{31} 为 7×10^{-12} C/N，而与苯乙烯的共聚物 d_{31} 为 5.2×10^{-12} C/N。偏氰乙烯与异丁烯、甲基丙烯酸甲酯的共聚物也显示了压电性，不过 d_{31} 值要小些。这些偏氰乙烯与乙烯类单体的共聚物有一个共同特征就是其不规则的构型使其无法结晶。偏氰乙烯与醋酸乙烯酯共聚物［P（VDCN/VAc）］最近已由日本的三菱油化公司作为压电高分子材料开发生产。

7.2 分类

从实用角度考虑对已发现的压电高聚物分类如下。

7.2.1 压电塑料

以合成的或天然的压电聚合物为基本成分，在加工过程中可塑制成形，而产品最后能保持形状不变的压电高聚物。目前发现的高聚物聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯(PTFE，$d_{33}=20\times10^{-9}$ cm·g·s 静电单位，$g_{31}=400$ mV·cm/g)、聚氯乙烯（PVC，$d_{31}=300\times10^{-9}$ cm·g·s 静电单位，$g_{31}=400$ mV·cm/g)等都属于这类。最近才出现的亚乙烯氯和二氟乙烯（75/25）的共聚物也是一样，人们都称它们为某某薄膜，是由于起先发现压电性都是在这种材料的成材形式薄膜上发现而得名。从它们的材料成分和性能上分，实际上划归于压电塑料最为合适，应称之为某某压电塑料薄膜。

7.2.2 压电橡胶

压电橡胶是高弹性压电高聚物的总称。一般来说，经过加工处理后的压电高聚物，在－130～＋150℃温度范围内具有较大的伸长率、抗拉强度及回弹率的压电高聚物都属于压电橡胶类。现在发现的压电性能较强的有压电硅橡胶、压电氟橡胶，基于压电硅橡胶发展起来的新型复合材PSB（PZT-硅橡胶）以及其他合成橡胶与压电陶瓷颗粒的复合物等。

7.2.3 压电树脂

压电树脂为半固态、固态或假固态无定形压电高聚物，透明或半透明。把有些新发现结构复杂或尚未确定结构的压电高聚物及合成初期的本体也划归于此。压电性较强的压电树脂如：尼龙 11（$d_{31}=15\times10^{-9}$ cm·g·s 静电单位，$g_{31}=15$ mV·cm/g)、非晶态极性交替共聚物的偏氰乙烯-醋酸乙烯酯（$\varepsilon_{33}=70$ mC/m^2，$k_{33}=0.25$)、聚丙烯腈（腈纶）（$d_{31}=30\times10^{-9}$ cm·g·s 静电单位，$g_{31}=23$ mV·cm/g)、聚碳酸酯（$d_{31}=15\times10^{-9}$ cm·g·s 静电单位，$g_{31}=18$ mV·cm/g）等。

7.2.4 压电高聚物复合材料

压电陶瓷的优点是可通过调节组分改变材料的性能，而且其耐热、耐湿和化学稳定性好等。目前应用最广泛的压电陶瓷有钛酸钡、钛酸铅、锆钛酸铅(PZT)和锆钛酸铅镧



(PLZT)。其中PZT具有较高的居里温度、高介电常数、高机电耦合系数，其研究和应用一直十分活跃。

由两种或两种以上的不同压电材料（压电高聚物、压电陶瓷等）通过一定的工艺方法使其结合（物理混合或化学接枝等）在一起，使它们“取长补短”，从而得到性能优异的新型压电材料，总称压电高聚物复合材料。例如，现在出现的尼龙11/PVDF、(1-3) PZT-聚酰亚胺、(1-3) PZT-环氧树脂、$PbTiO_3$-合成树脂、合成橡胶-压电陶瓷的复合物、以及1-3-0复合压电材料等。

国内外对压电陶瓷及其复合智能材料的应用研究主要集中在两个方面：结构的声和振动主动控制与结构形状的自适应控制。1991年，弗吉尼亚工学院研制出了压电陶瓷结构声主动控制系统（ASAC）。美国某公司利用ASAC装置，采用声误差传感，把110 dB声源的声强降低了29 dB，声强和声功率降低了7~8.5 dB。美国宾州大学利用含有压电层的主动声控系统使5~11 kHz频率的回声降低了35 dB。目前，ASAC装置中的压电驱动器在美国已经商品化。压电陶瓷既具有传感功能又易于改性，并易于与其他材料兼容，因此可以和其他材料复合制成自适应结构。1991年，美国使用压电技术建立了谐振控制系统，并应用这一系统设计了直径为6英尺的无轴承的智能旋翼。1993年，美国研制了含有主动控制的压电复合材料结构。

7.2.5 合成多肽

用人工合成的多个分子——氨基酸缩去多个水分子后形成的多个肽键—CONH—的化合物的总称合成多肽。结构和性质与天然的高聚物相像。目前多借用人工合成多肽以阐明蛋白质的结构和探索蛋白质的合成途径。多肽分子有三种不同构型：α-螺旋型，β-型和无规线团型。α-螺旋型和β-型具有压电效应，无规线团型由于有对称中心因而没有压电性，多肽按照主链上不对称碳原子的分子构型标以L或D的前标号。表6.3-21列出了几种合成多肽的压电常数d_{33}。

表6.3-21 室温下合成多肽的压电应变常数

压电高聚物名称	分子结构	取向方法	拉伸比	d_{33} /10^{-12}C·N^{-1}
聚-L-丙氨酸	α	滚压	1.5	1
聚-γ-甲基-L-谷氨酸盐	α	拉伸	2	2
聚-γ-甲基-L-谷氨酸盐	β	滚压	2	0.5
聚-γ-甲基-D-谷氨酸盐	α	拉伸	2	-1.3
聚-γ-苄基-L-谷氨酸盐	α	磁场		4
聚-β-苄基-L-天冬氨酸盐	α	滚压	2	0.03
聚-β-苄基-L-天冬氨酸盐	ω	滚压	2	0.33
聚-γ-乙基-D-谷氨酸盐	α	滚压	2	-0.6

7.3 制备工艺与实施方法

压电高聚物的设计与合成是一项浩大的工程，涉及的专业技术领域广，需要研究的方面多，本节不可能论及太多。这里只就现成的压电高聚物，或者几种压电高聚物的复合以及压电高聚物与其他压电材料的复合，向应用器件过渡这一环节上的部分问题进行简介。

7.3.1 滚压（亦称压延）

利用压延机械将压电高聚物压延成所需厚度和断面形状的薄膜。根据滚筒数可分为双辊、三辊、四辊等。在具体的压电高聚物的机械强度（如抗拉强度、抗冲击强度等）限度内进行。大多数的压电高聚物采用这种辊轧的方法制膜。要将两种以上的薄膜复合，也可将它们叠成层状，在加热条件下压制成膜。

7.3.2 注塑法（熔体注塑法）

高聚物在一定温度和压力下能充满压模的性能称为流动性，这是高聚物处于黏流态时的塑性形变。其流动性对加工成形意义很大，流动性与高聚物的结构、分子量、温度等有关。在加工过程中要严格控制温度、外加作用力的大小和时间。一般情况下，将高聚物原料由注射机的加料漏斗加入后，加热使之软化或变成流体，用栓塞经喷嘴压入模具，冷却后脱模，很多具有柔性的压电高聚物大多用此法制膜，大多数属于压电塑料。

7.3.3 复合法

多种新型压电材料可以由压电高聚物与压电陶瓷相结合而制得，这些复合物提供了材料性能的新领域。并且，通过对压电高聚物、陶瓷的比例和它们在空间的尺度的选择，能使这些材料的性能满足特殊压电器件的需要。压电陶瓷柱或“1-3”几何结构的这种复合结构最值得注意，已取得的研究成果较多。

7.3.4 热压法

Newman，Scheinbeim及其合作者，在一系列文章中相继报道了奇数尼龙经过适当加工处理后，可以从典型的电位移正负电场关系的滞后图表现出压电性。经过极化后的此类尼龙薄膜，在温度高于其玻璃化温度T_g时，其压电效应变得非常显著。基于上述成果，苏汲等人分别将PVDF（粉末）和尼龙11（颗粒）在190℃和210℃下热压并由冰水淬火成膜（实际上属于两种以上高聚物复合的复合法的一种），然后将PVDF和尼龙11叠放在加有适当的间隔层的铝箔中，在210℃下共熔后经冰水淬火形成复合膜。室温下将复合膜拉伸至3.5:1的拉伸比。据报道，经极化处理后，该复合膜的d_{31}值比单一的PVDF的高约60%，是单一的尼龙11的13倍。且膜的压电应力常数e_{31}比单一的PVDF高出约85%，是尼龙11的e_{31}的18倍。热压法同样可借鉴进行其他的两种以上压电高聚物及压电共聚物［如P（VDF-TrRE)的复合。

7.4 压电高聚物的应用

压电材料是智能材料与结构系统中的主导材料，它在航空、航天以及国民经济的各个领域，特别是在高技术领域应用十分广泛。它具有类生物的功能，通过自身的感知与响应内外环境的变化，达到自检测、自诊断、自适应的目的，实现动态、在线、实时、主动监测与控制。例如，利用压电材料制成的自适应模型——核航空发动机振动主控制使飞机的机动性显著提高；除此之外，它在机器人、医疗行业以及日常生活等领域都有着许多重要的应用。表6.3-22列出了它们的一些主要用途。

表6.3-22 压电材料的主要用途

制品	应用
音频换能器	麦克风、噪声消声麦克风、电话送话筒、双压电晶片换能器、耳机、扬声器、加速度计、医用传感器
机电换能器及器件	留声机夹头、非接触开关、电话盘、打字机及电脑键盘、光学快门、光纤开关、变焦镜、触觉传感器、位移传感器、血压计、显示器件



续表 6.3-22

制品	应　　用
超声及水下换能器	超声发送接受器、非破坏检测换能、成像阵列、水听器、光调制器、变焦点换能器、延迟线、超声显微镜、超声诊断仪
红外及光学器件	红外探测器、摄像仪、红外可见光换能器、影印机、反射检出器、激光功率计、防盗报警器、火灾探测器

聚偏氟乙烯（PVDF）压电常数 d_{33}，最高可达 45pC/N，可生产从 6～2 000 μm 的各种厚度的 PVDF 压电膜片。成卷生产的 PVDF 压电膜宽度在 25 cm 以上，长度超过 1 000 m。另外，还可以生产壁厚超过 500 μm，可折成直径 3 mm 圆圈的 PVDF 压电电缆等。由于 PVDF 压电高聚物薄膜的压电性强，柔性好，其声阻抗与空气、水和生物组织很接近，所以在许多技术领域都有适用性。特别是用它制作与液体、生物体及气体的换能器，可获得比用其他压电材料制作换能器更好的阻抗匹配。表 6.3-23 列出了聚偏氟乙烯的性能参数。

表 6.3-23　聚偏氟乙烯的性能参数

性能参数	数值	性能参数	数值
$c/m \cdot s^{-1}$	2 260	$d_{33}/10^8$ kg·（$m^2 \cdot s)^{-1}$	35
$\rho_c/10^8$ kg·（$m^2 \cdot s)^{-1}$	1.78	k_{33}	～0.2
$c_{11}^E/10^{16} N \cdot m^{-2}$	0.3	k_{31}	0.117
$s_{33}^E/10^{16} N \cdot m^{-2}$	330	k_t	～0.19
$s_{33}^E/10^{16} N \cdot m^{-2}$	320	e_{12}^T/e_0	13
$e/c \cdot m^{-2}$	0.06	Qc_m/（10^8 瑞利）	3.5
$k/10^8 V \cdot m^{-1}$	5.3	Q_m	～10
$g_{31}/10^{-3} V \cdot m \cdot N^{-1}$	200	$N_m/Hz \cdot m$	1 200
$g_{33}/10^{-2} V \cdot m \cdot N^{-1}$	330	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	1.7～5.18
$d_{33}/10^{-2} V \cdot m \cdot N^{-1}$		$\rho_e/\mu\Omega \cdot m$	2×10^{18}
T_m/℃	158～197	T_c/℃	120

7.4.1　在电声换能器中的应用

由于 PVDF 压电高聚物制作的器件对温度、湿度和化学物质高度稳定，机械强度又高，用其制作的声电转换器件结构简单、形状细致、重量轻、失真小、音质好、稳定性高，能广泛应用于声学设备，特别适宜于高质量的立体声耳机、扬声器和话筒等。PVDF 等压电高聚物能够克服以往压电传声器中一些固有的缺点，例如振动系统质量大、劲度大、材料质地硬等，所以压电高聚物制作的传声器的频率响应宽而平坦，成了一种优质的传声器。最近几年，美国研制的 ITE 助听器，就是用 PVDF 薄膜作振膜的，灵敏度达 250 μV/Pa，1 dB 的频率响应达到了 15 kHz。此外 PVDF 压电高聚物还可应用于红外探测器、辐射计、电荷分离器、滤波器、光扫描器、方位探测器、光相调制器等。

7.4.2　在医疗仪器中的应用

PVDF 压电高聚物对生物组织的适应性和相容性很好，用它们制成的电子型人工脏器及其组件将有可能移植到动物体内，用它们制成的医疗仪器已广泛使用。PVDF 压电膜在医疗仪器中的应用见表 6.3-24。

表 6.3-24　PVDF 压电膜在医疗仪器中的应用

用途	压 电 产 品
计测装置	监视血管移植修复中血流扰动和脉动的 PVDF 压力传感器
	同时测量心脏内的压力和声音的 PVDF 血管内诊断装置
	监测婴儿呼吸状况的非接触长期呼吸监视装置
	同时测量指脉和呼吸波的指脉和呼吸测量装置
	测量人体心率的 PVDF 传感器
	检测血流速度的 PVDF 传感器
	测量人体血压的 PVDF 膜
	测量足底压力的 PVDF 膜
信号发生器	采集和记录人体脉像信息的脉像仪
	测心音的 PVDF 加速型心音传感器
	将呼吸运动的部分能转换成电能的 PVDF 压电膜换能器
	使用超声原理的 PVDF 胎心音探测器用换能器
	宫缩监视仪用超声换能器

7.4.3　在智能材料系统中的应用

压电材料的主要功能是能够把机械能转变成电能，反之亦然。这种独特性能，使其在智能材料系统中得到广泛使用。由于压电材料对于所加应力能产生可测量的电信号，所以 PVDF 压电材料是智能结构中理想的传感元件。PVDF 压电陶瓷的压电性比石英高 3～5 倍，压电系数值更高，并且可以做得更薄，具有重量轻、体积小、结构简单、可粘贴于材料的表面的特点，因而对结构的力学性能影响很小，与结构有着良好的相容性，并可在结构中大面积使用。

在机器人的触觉传感器中，因为 PVDF 同时具有压电和热释电效应，所以它是最合适的器件。人类之所以能触摸感觉到物体的形状、质感及温度等，据研究就是因为人的皮肤能够产生压电效应和热释电效应。目前用 PVDF 压电材料制成触觉传感器已能感知温度、压力，采用不同模式可以识别边角、棱等几何特征，甚至还可识别盲文，相信在不远的将来，这种传感器在某些功能上将可与人的皮肤相媲美。同时这种材料具有热释电效应，可作为温度传感器。有人预计，21 世纪将是智能材料时代，那么作为智能材料传感元件之一的压电高分子材料必将随着智能材料的广泛应用而在国民经济的各个领域大显身手。

8　高分子屏蔽材料

电子仪器和设备在工作时发射出各种频率的电磁波，严重污染环境，使电子设备的正常工作和无线电广播通讯受到严重干扰，即电磁波干扰（EMI）和射频干扰（RFI），事故屡见不鲜。一方面，电磁波辐射对周围的电子仪器设备造成干扰，产生错误动作，另一方面，电磁波辐射造成信息泄漏，使计算机等仪器的信息安全成为严重的社会问题。一些发达国家和有关国际组织先后颁布了限制电子产品电磁波外溢量的法规，如 FCC（美国）、CISPR（IEC）、VDE（德国）、JIS（日本）等标准。我国也在 1988 年 6 月颁布了 GB 9254—88《信息技术设备的无线电干扰极限值和测量方法》。

为防止电磁波辐射造成的干扰与泄漏，采用电磁屏蔽材料进行屏蔽是主要的方法。由于电子设备广泛采用塑料壳体，而电磁波可以畅通无阻地通过塑料材料，因此必须采取相应的屏蔽措施。表 6.3-25 列出了几种屏蔽 EMI 的方法及其特点。在这些方法中，采用导电涂料和导电塑料两种方法具有成本低、施工工艺简单、可对各种复杂形状施工等突出优点，应用逐渐上升。



表 6.3-25　屏蔽 EMI 的方法及其特点

方法种类	材料及用途	优　点	缺　点
导电涂料	将金属粉末、炭黑等导电填料与各种合成树脂混合成导电涂料，然后涂敷于塑料表面	可在复杂形状上涂敷，设备少，成本低，可批量生产	
	银系导电涂料	导电性好，稳定性好	价格高
	碳系导电涂料	价格低	导电性差
	镍系导电涂料	导电性和价格适宜	易氧化
	铜系导电涂料	导电性和价格适宜	易氧化
	银/铜复合系导电涂料	导电性好	价格高
金属熔射	把金属在电弧高温下瞬间熔融后，立即用高压空气喷到塑料上	导电性好	附着力差，需熔射设备
真空镀金属	在真空容器中将铝等低熔点金属气化并使之在塑料表面凝结成膜	导电性好，适用于各种塑料	真空容器大小限制塑料件大小
阴极溅镀	在真空容器中将氩离子用能量冲击金属使之气化，然后在塑料表面凝结成金属膜	导电性好，适用于各种塑料	设备费高
贴金属箔	用单面黏合剂的方法把金属箔粘贴到所需的部位	导电性好，不易脱落	复杂形状难施工
还原银	把氧化银涂到塑料表面，然后还原析出金属银	导电性好，设备费低	施工困难
化学镀金属	通过化学方法将 ABS 等可镀树脂镀上一层金属	导电性好，不易脱落	可镀塑料品种有限，设备费高，有公害
导电塑料	将导电填料混入塑料中，然后加工成形制得导电塑料制品	成形和屏蔽一次完成，价低	导电性差，塑料强度下降

8.1　导电塑料

目前只有复合型导电塑料在电磁屏蔽方面获得了实际应用，并有不少品种已商品化。用作具有电磁屏蔽作用的工程塑料机箱（盒）。

另一种办法是采用金属喷涂、真空沉积等工艺在塑料机箱内壁覆上一层金属导电薄膜，如铜、铬等，薄膜越厚，屏蔽效能越高。影响导电高分子材料屏蔽效果的因素比较复杂，导电填料和基质的性质、形态，导电填料在聚合物基体中的填充量和分散程度等，均与导电高分子材料的屏蔽效果密切相关。由于高填充量的粉末导电填料会使塑料的力学性能下降，因此，一般使用纤维状、球状、网状、树枝状或片状的填料制造导电塑料。目前，国外开发的有代表性的导电塑料的电磁屏蔽性能列于表 6.3-8。

导电塑料在美国、日本等国发展较快，而在我国还刚刚起步。与表面导电屏蔽材料相比，导电塑料的制造工艺复杂、成本高、屏蔽性能差，这类材料的研究方向是提高性能、降低成本，所以近年来对填料（类型、形态、表面状态及制造工艺）、偶联剂及偶联技术、成形工艺及成形设备进行了大量研究。

8.2　导电涂料

塑料壳体屏蔽电磁波的方法很多，人们普遍采用塑料表面金属化的方法，如金属熔射、阴极溅渡、贴金属箔、导电涂料和导电塑料法等。在这些方法中，导电涂料作为一种流体材料，可以方便地喷涂或刷涂于各种形状的塑料制件表面，形成导电涂层，从而达到屏蔽电磁波的目的，成为目前应用最广的屏蔽电磁波材料。它的特点是灵活、方便。在形状复杂的表面，照样可获得优良的电磁屏蔽层；在机箱外壳上连接器的孔洞接缝处涂上导电涂料，可以改善电气接触，提高接合面处的屏蔽效能；还可涂于金属屏蔽体表面，以防止金属表面的自然氧化。

导电涂料可分为银系、镍系、铜系以及碳系 4 类。银系导电涂料的导电性好，电阻率为 $10^{-6} \sim 10^{-7}\ \Omega \cdot m$，性能稳定，电磁屏蔽效应好。但是由于其价格高，应用受到限制，只能在特殊场合下使用。镍系导电涂料的电阻率为 $10^{-5}\ \Omega \cdot m$ 左右，性能较稳定，涂层硬度大、耐磨，适合作民用和一般工业用电磁屏蔽材料，是目前应用最多的一类屏蔽涂料。铜系导电涂料的电阻率为 $10^{-6}\ \Omega \cdot m$ 左右，虽然导电性好，但抗氧化性较差。随着近年来抗氧化处理技术的发展，铜系导电涂料的开发和应用也逐渐增多。目前，主要采用如下两种处理技术来防止铜粉氧化，一是用较不活泼金属（如 Ag、Al、Sn 等）包覆铜粉表面，或用抗氧剂对铜粉进行表面处理，抗氧剂包括有机胺、有机硅、有机铁、有机磷等化合物；另一种方法是在制备铜系涂料过程中，加入还原剂或其他添加剂等成分，从而制得具有一定抗氧化性的导电涂料。与镍系导电涂料相比，铜系导电性能更好，在达到相同屏蔽效率的情况下，所需铜系涂料的厚度只有镍系涂料的一半左右。

目前对金属系电磁屏蔽用导电涂料的研究关键是如何更好地解决铜粉和镍粉的抗氧化性和涂料在储存过程中金属填料的沉降问题，这方面仍有一些技术问题尚未解决。

新发展起来的 Tx-1 型导电涂料外观为红棕色，为单组分常温干燥型，适用于 ABS、MPPO、PS、PC、PVC 等可溶性工程塑料表面的涂覆。面电阻一般在 $0.5\ \Omega/cm^2$ 以下（厚度 $30\ \mu m$），稀释后可喷涂、刷涂，屏蔽效能高，耐环境性好，附着力强。

电磁屏蔽用导电涂料发展很快，在国外已有许多品种商品化，目前，日、美等国处于领先地位。我国导电涂料的研制和应用起步较晚，但在上海、北京、湖北等地进行了开发研究，北京市印刷技术研究所研究出了性能稳定的铜系导电涂料，具有良好的电磁屏蔽效果。



8.3 导电胶黏剂

导电胶黏剂用于缝隙处接合面的胶合，适于永久密封。频率小于 1 GHz 时，效果较好。当频率大于 1 GHz 时，由于导电粒子的位移，使屏蔽效能降低。在机箱与盖板之间使用导电橡胶衬垫时，导电橡胶衬垫与机箱的接合面采用导电胶黏合，既可防止导电衬垫滑脱，又可提高屏蔽效能。

实际屏蔽体的屏蔽效能是由屏蔽体材料和屏蔽体结构决定的，因此，孔洞和缝隙的处理极其重要。屏蔽材料的屏蔽效能与干扰场的性质、使用频率密切相关，应结合成本、重量等综合考虑。困难在于，电磁干扰的频率往往是随机的，不可预测的。故从这个意义上来说：

屏蔽材料的导电性，越高越好；

屏蔽材料的导磁性，越高越好；

屏蔽材科的厚度，越厚越好。

屏蔽体上的导电不连续点越少（各种辅助屏蔽材料和导电衬垫与屏蔽体必须保持良好的电接触），屏蔽效能越高。这就要求我们不断关注新材料、新工艺的发展。如何做到既保证产品有较好的 EMI 性能，又减少费用开支，也是国内外 EMI 设计领域需长期研讨的问题。

9 高分子阻尼材料

高分子阻尼材料是一种以聚合物为基质的功能材料，能够减少各种机械产生的振动及噪声，提高机械的精度及寿命，消除振动及噪声产生的环境污染。20 世纪 50 年代初，西德首先研制出高聚物黏弹阻尼材料，因其性能优异、价格低廉、使用方便而广泛应用于各种设备的减振消噪声。目前，阻尼高分子材料的设计与研究是国内外关注的热点之一，已有许多高分子阻尼材料用于减振消噪声系统中。

9.1 阻尼性能的测定方法

测定聚合物阻尼性能常用的实验方法有：动态扭摆法（trsionalbraidanalysis，TBA）、受迫共振法、受迫共振非振法（动态黏弹谱实验 DMA），其中以最后一种最为常用，它能直接给出 E''-T、$\tan\delta$-T 的关系曲线，而这些曲线能说明玻璃化转变行为的一些重要特性，分析这些曲线的变化情况能得到许多与阻尼性能有关的信息。曲线越平缓、$\tan\delta$ 值越高、T 范围越宽，则高分子材料的阻尼性能越好。

9.2 宽温域高性能阻尼材料

由于一般均聚物的玻璃化转变的温度范围比较窄，产生有效阻尼的温度范围大致为玻璃化温度（T_g）附近的 ±（10～15）℃，材料的使用温度范围有限。橡胶类材料的玻璃化转变区大多发生在室温以下，而塑料类材料的玻璃化转变区在室温以上，均不能很好地满足实际使用的需要。为了满足特定使用要求的高聚物黏弹阻尼材料，通常将 T_g 较低和较高的两种聚合物进行共混，其制备方法通常有共混方法和化学方法两种。前者主要有溶液、机械共混法等，后者主要包括嵌段和接枝共聚、互穿网络高聚物（interpenetrating polymer network，IPN）等方法。在诸多制备方法中，IPN 技术是当前制备宽温域高效阻尼材料最有发展前景的方法之一。

9.2.1 共混或共聚方法制备高聚物阻尼材料

1）将两种高分子材料共混，形成高分子合金。一般来讲，如果转变温度为 T_{g1} 的材料与转变温度为 T_{g2} 的材料共混，则混合后形成的共混材料的 T_g 值将位于 T_{g1} 与 T_{g2} 之间，但必须注意共混材料的相容性及共硫化性。通常要求共混组分高聚物部分相容。如：Leuieux 将丙烯腈－异戊二烯共聚物、溴化丁基胶及天然胶共混，得到具有合适的 T_g 值，转化温度范围宽，而且阻尼性能好，寿命长的混合物。

2）通过分子设计调整共聚物的结构。由接枝和嵌段共聚制得的阻尼材料在宽广的范围内可呈现良好的阻尼性能。例如由乙烯基芳香族单体与异戊二烯单体通过阳离子聚合生成嵌段聚合物，可制备阻尼性能优良的聚烯烃阻尼材料。通过改变聚合工艺条件（如加料顺序与聚合条件），可得到不同性能、满足不同使用条件的阻尼材料。

此外，由环丙烷、苯乙烯进行接枝或嵌段共聚得到聚环氧丙烷（PPO）/聚苯乙烯（PSt）接枝与嵌段共聚物也具有很好的阻尼性能和较宽的使用温度。不同结构因素（交联度、支链缠结等）对阻尼性能有较大影响。研究结果表明，在接枝共聚物中，PPO 除了与 PSt 化学键连接外，还有支链的缠结，含量高时，这种缠结足以对分子间的相对运动产生较大影响，当受到外力作用时，分子间具有较大摩擦而表现为高阻尼（$\tan\delta>1.1$）；但在嵌段共聚物中，PPO/PS 为化学连接，含量较高时，化学交联程度大，分子间相对运动困难，表现为阻尼值较低（$\tan\delta\approx0.8$）。

9.2.2 互穿聚合物网络

IPN 是指由两种或两种以上的交联聚合物相互贯穿而形成的网络聚合物，在 IPN 中，两种互穿网络强迫相容，界面互穿，双相连续，表现出其独特的形态结构，即微观相形态的不均一性，在很宽的范围内都有阻尼能力。如聚氨酯与环氧树脂制备的 IPN、聚丙烯酸酯类 IPN 等，它们均在转化温度范围上有很大的提高。

PU/环氧（EP）IPN 体系是一类常作阻尼材料的 IPN 体系。通常，随着环氧含量的增加，聚氨酯/环氧/IPN 和接枝 IPN 体系的 $\tan\delta$ 增大、玻璃化转变温度范围增宽，表现出良好的阻尼性能，可以用来制备减振降噪的阻尼材料。利用 DMA、DSC、电镜等对 IPN 体系的阻尼性能进行分析，发现交联密度、EP 的种类、PU 的软段结构、软段硬段比例以及填料等因素对体系阻尼性能均有影响，由此可设计得到宽温域、高性能的聚氨酯阻尼材料。

这类阻尼材料使用温度范围宽，可作约束阻尼结构黏弹夹芯层或制成阻尼板。也可制成阻尼涂料，喷涂或刷涂在发动机、电机壳体上用以减低振动和噪声。其牌号及阻尼性能见表 6.3-26。

表 6.3-26 IPN 型阻尼材料主要性能指标

序号	阻尼材料 / 性能指标	YZN—7			YZN—8		
		1	2	3	1	2	3
1	阻尼半宽温度范围 $\Delta T_{0.7}$/℃	－34～28	－18～48	0～70	－28～35	－10～60	15～80
2	在 125 Hz 条件下的最大阻尼系数 β_{max}	1.8	1.8	1.8	1.0	1.2	1.8
3	在 125 Hz 条件下 β_{max} 对应的温度/℃	－8	7	32	－12	12	40



续表 6.3-26

序号	阻尼材料 / 性能指标	YZN—7			YZN—8		
		1	2	3	1	2	3
4	在 125 Hz 条件下 β_{max} 对应的切变模量 G/Pa	$(1\sim5)\times10^6$	$(1\sim4)\times10^8$	$(1\sim4)\times10^6$	$(0.6\sim1.3)\times10^7$	$(3\sim7)\times10^6$	$(1\sim6)\times10^5$
5	在 30℃，125 Hz 条件下的阻尼系数 β ≥		1.0	1.7		0.9	1.2
6	在 30 ℃，125 Hz 条件下的切变模量/Pa		$(2\sim5)\times10^5$	$(1\sim4)\times10^6$		$(0.8\sim1.5)\times10^5$	$(0.2\sim1)\times10^6$
7	在 15℃，125 Hz 条件下的阻尼系数 β ≥	0.9			0.9		
8	在 15℃，125 Hz 条件下切变模量 G/Pa	$(3\sim8)\times10^5$			$(0.7\sim1.2)\times10^5$		

9.3　聚合物基阻尼复合材料

目前的理论普遍认为：聚合物基阻尼复合材料的阻尼主要来自于基体材料的黏弹性和增强纤维与基体界面间的滑移。聚合物基阻尼复合材料的主要品种有 Kevlar/epoxy 阻尼复合材料、短碳纤维增强复合材料、碳纤维增强塑料复合材料（CFRP）。

在基体中加入填料可提高 T_g，加宽转化温度范围，加入增塑剂可降低 T_g 值。如在聚合物中加入云母、铅珠、蛭石、石墨及短纤维等，均能有效地改变阻尼材料的性能，而且还能降低成本。片状填料（如石墨）可以增大温度范围，提高材料阻尼性能。实验结果表明，云母填充 PVC/CPE（氯化聚乙烯）/ENR（环氧化天然橡胶）共混体系在 0～100℃ 内 $\tan\delta>0.3$，具有比未填充体系更好的阻尼性能，表 6.3-27 列出了不同填料对阻尼性能的影响。丁基胶是常见的阻尼材料其性能见表 6.3-28。

表 6.3-27　不同填料对阻尼性能的影响

	T_g/℃	温域 $\tan\delta>0.4$℃			温域 $\tan\delta>0.5$		
		T_1/℃	T_2/℃	ΔT/℃	T_1/℃	T_2/℃	ΔT/℃
基料	-5.0	-32.0	50.7	82.7	—	—	—
TiO_2	-3.0	-50.0	72.6	112.6	-37.4	26.9	64.3
云母	26.4	-14.9	64.8	79.7	1.3	50.9	52.2
$CaCO_3$	10.0	15.1	74.5	89.6	—	—	—

表 6.3-28　丁基胶系列阻尼性能

序号	阻尼材料 / 试验条件和性能指标	ZN-1	ZN-2	ZN-3	ZN-7	ZN-9
1	抗张强度/MPa ≥	1.5	8.5	8.5	2.0	2.0
2	伸长率/% ≥	500	400	400	400	380
3	永久变形/% ≥	35	35	35	10	5
4	硬度（邵氏）	25～35	38～48	38～48	28～38	25～30
5	粘接强度（对 45# 钢）/MPa ≥	—	2.0	—	—	0.6
6	在 125 Hz 条件下的工作温度宽度 $\Delta T_{0.7}$/℃	-16～+50	-14～+47	-14～+47	-30～+35	-55～+20
7	在 125 Hz 条件下的最大阻尼系数 β_{max}	1.4～1.5	1.0～1.1	1.0～1.1	1.2～1.5	1.5
8	在 125 Hz 条件下 β_{max} 对应的温度/℃	15	15	15	0	-30
9	在 125 Hz 条件下 β_{max} 对应的切变模量 G'/MPa	3.2	9.3	9.3	9.3	9.3
10	在 30℃，125 Hz 条件下的阻尼系数 β	1.1	0.9	0.9	0.6	0.4
11	在 30℃，125 Hz 条件下的切变模量 G'/MPa ≤	2.0	5	5	2.5	0.44

在 CFRP 中加入压电陶瓷（$PbZrO_3$、$PbTiO_3$），不仅可以提高材料的阻尼性能，而且可通过调节压电陶瓷添加量对所需材料进行设计。此外，压电陶瓷的颗粒尺寸、分布等都会对复合材料的阻尼性能产生影响。智能压电陶瓷/聚合物复

合材料可用于航行器内舱的噪声和振动控制中，用燃烧成丝填充和剪切成形填充，可以得到性能非常优越的压电聚合物复合材料，如高的机电耦合系数、高的压电电压系数等。这类材料可作为智能器、加速器和转换器应用于减轻和控制噪声与振动。

近年来，利用有机小分子与聚合物形成杂化体得到了高性能的阻尼材料，开创了制备高性能阻尼材料的新概念、新方法。有机小分子化合物通常作为增塑剂、光和热稳定剂、硫化剂等加入聚合物，如位阻胺、位阻酚等作为许多聚合物的光、热稳定剂。ChifeiWu 等发现将位阻胺、位阻酚类有机小分子化合物加入氯化聚乙烯（CPE）、聚丙烯酸酯等聚合物形成二元有机杂化体具有特别优异的阻尼性能。所用的有机小分子有：DZ（*N*，*N*－二环己基－2－苯并噻唑基亚磺酸胺）、AO－80（3，9－双｛1，1－二甲基－2［*β*－（3－叔丁基－4－羟基－5－甲基苯基）丙酸基］乙基－2，4，6，8－四氧杂螺环（5，5）－十一烷｝）和 AO－60｛四重［亚甲基－3－（3，5－二叔丁基－4－羟基苯基）丙酸基］甲烷｝等，其化学结构如下：

DZ

AO－60

AO－80

在具有极性侧基的高分子中，添加大量的有机极性低分子，通过调节成形工艺参数，形成一种均匀分散的分子复合体，利用高分子与低分子的相互作用呈现出高阻尼特性。对 CPE 和 AO－80 有机混杂体系的研究发现由于 AO－80 的无定形相、高度有序相、结晶相 3 相结构的存在，使得在共混体系中一部分 AO－80 分子得以分散在 CPE 相中，大部分因氢键作用富集成 AO－80 相，这一结构使材料具有极高的减振性，阻尼系数 $\tan\delta>2$，吸声性佳且价格低、易加工，并表现出形态记忆性能，有很好的应用和产业化前景。

9.4　智能型阻尼材料

尽管黏弹性阻尼材料及其阻尼处理技术在工程上的应用已有数十年的历史，但是目前的黏弹性阻尼材料仍存在缺点，其中之一就是黏弹性阻尼材料的动态力学性能不具有可控性，也就是说一但设计选定了某一材料和处理结构形式，其减振结构的动态性能参数就固定不变了，于是在实际应用中，无论结构振动响应如何变化，阻尼结构的动态力学性能都不可能随着结构振动响应的变化进行相应的调整。而在实际工程应用中由于结构共振，环境温度的变化而引起结构振动响应变化的情况时有发生，因而人们希望阻尼材料的动态力学性能能够随结构振动响应的变化主动地调整与这种变化匹配。于是智能型阻尼材料的研制由此而产生了。

智能材料是一类对环境刺激信号可感知、处理且可响应的新材料。目前国际上出现的智能阻尼材料有两类：一类是压电阻尼材料，另一类是电流变流体。目前，国际上研究最多的智能阻尼材料是压电阻尼材料。

9.4.1　压电阻尼材料

压电阻尼材料是在高分子材料中加入压电粒子的一类导电材料。一旦受到振动的干扰，压电粒子就能将振动能转化为电能，导电粒子再将其转换成热能耗散，具有减振、吸声的作用。压电阻尼材料的阻尼基理完全有别于黏弹类阻尼材料。其工作原理是利用高分子材料的黏弹阻尼特性和压电粒子的压电效应，实现机械能－电能－热能的转变。能量的损耗一部分是通过高聚物材料的内耗、填料颗粒与高聚物的摩擦耗散掉，另一部分是通过电能的转换而耗散掉。当系统的振动响应增大时，系统的加速增大，系统中的阻尼减振器承受的压力也增大，因而电荷量增加，更多的振动能被变为热能耗散掉。因此这种压电阻尼材料的最大特点是其阻尼因子是可调控的。但这种阻尼材料只能用于兼作承力元件的离散阻尼处理。压敏阻尼材料牌号及阻尼性能指标见表 6.3-29。

表 6.3-29　压敏阻尼胶的特性

序号	指标名称	YZN－4	YZN－5	YZN－6
1	频率范围/Hz	$10^{-1}\sim10^{4}$	$10^{-1}\sim10^{4}$	$10^{-1}\sim10^{4}$
2	阻尼半宽温度范围 $\Delta T_{0.7}$（125 Hz）/℃	－27～30	－15～50	10～70
3	最大阻尼系数 β_{max}（125 Hz）	1.40	1.50	1.50
4	玻璃化转变温度 T_g（125 Hz）/℃	－5	5	25
5	最大阻尼对应的切变模量 *G*（125 Hz）/MPa	2.8	3.5	4.1
6	压敏粘接剪切强度（室温）/MPa	0.2	0.4	0.5

这类阻尼材料有良好的阻尼性和自粘性，适用于制作各层阻尼夹芯板、阻尼印刷电路板等用以控制振动和声。粘贴过程中，无需外加其他黏合剂。

9.4.2　自熄型阻尼材料

其牌号及物理力学性能和阻尼性能指标见表 6.3-30。这



类阻尼材料适用于作约束阻尼结构的黏弹阻尼层并用在自熄要求的场合如船舶、飞机上。

表 6.3-30 阻尼材料 83-9-6A 与 SZN-11 性能

序号	阻尼材料试验条件和性能指标	83-9-6A	SZN-11
1	扯断强度/MPa	≥6.3	≥4.8
2	伸长率/%	≥340	—
3	硬度（邵尔 A）	50±5	80±5
4	永久变形/%	≤10	≤10
5	在 125 Hz 下的 $\Delta T_{0.7}$/℃	-12~45	0~42
6	在 125 Hz 下的 β_{max}	1.1~1.2	1.1
7	在 125 Hzβ_{max}对应的温度/℃	11	20
8	在 125 Hz 下 β_{max}对应的 G/MPa	10	740
9	离火自熄时间/s	≤3	良好

9.4.3 电流变流体

电流变流体现象于 1947 年就由 Winslow 首次发现。但是对电流变流体材料的研究则是近十年的事。约在 20 世纪 80 年代初美国科学家发现由极微小的极性粒子与绝缘介质构成的悬浮液，在外加电场的作用下其黏流行为可随场强发生变化，其悬浮液的物理状态可由液体变成半固体，甚至是固体，这个变化是在瞬间完成的可逆变化，在这个进程中材料的损耗因子可由 0 急剧增至高达 15~18。因此如结构的振动响应传递给微机系统，微机系统对所需的外加电场发出指令，则密封于结构夹层用的电流变流体材料可在瞬间将其阻尼因子提高至所需值，以控制结构振动。

电流变流体材料及其应用技术的发展，不仅与材料本身的进步有关，还需与其他高新技术配套才能达到实际应用的目的。

单就电流变流体而言，目前已开发出的几种材料如 ERX-03-145、5501-21C 仍有许多不足之处，如悬浮液放置一段时间后会分层，外加电场过高等等。

9.5 阻尼材料的用途

聚合物阻尼材料被当作阻尼涂料、阻尼橡胶、阻尼塑料而广泛用于航天器、自动化设备、雷达天线罩、汽车发动机及吸声材料等中，主要用于：①减少机械振动，减轻并防止机械的疲劳损伤；②用作雷达天线罩，可以除寄生讯号，提高雷达侦察精度；③用作吸声材料能够消除环境中的噪声污染。

高新技术的发展，对阻尼材料的需要愈来愈高。无论是传统的军工、机械领域，还是宇航工业、建筑领域、家电领域，都需要更多具有宽温域、高性能、智能化的阻尼材料。研制和开发综合性能优异的阻尼材料已成为研究热点。IPN 技术、智能材料、环境材料技术的出现给这类阻尼材料的研制提供了广阔的前景。关于高聚物阻尼材料阻尼机理方面的研究的深入开展，为新阻尼材料的研制工作上升到分子设计水平奠定了基础。高聚物阻尼材料作为一类功能材料，将会向着高性能、智能化、精细化的方向发展。

编写：冉蓉（四川大学）

第4章 感光高分子

1 概述

感光高分子材料是指在吸收光能量以后能够产生某些特殊物理或化学性能变化的高分子材料。光是一种能量形式，分子吸收光能后会从基态跃迁到激发态，处于激发态的分子会发生化学或物理变化，产生一系列结构和形态变化，从而表现出特定功能。例如，紫外光固化材料以预聚物、活性稀释剂和光引发剂为基本组分，在吸收紫外光后，引发剂发生分解反应，发生一系列光聚合、光交联反应，使体系由流动的液体转化为固体。光固化材料主要包括光固化涂料、光固化油墨和光固化黏合剂。光致抗蚀剂则是指高分子吸收光能量后，能够产生光聚合、光交联或者光降解等化学反应，溶解性能发生明显变化的高分子材料。感光高分子材料是功能高分子中的一类重要材料，近年来有了快速发展，在功能材料领域占有越来越重要的地位。感光高分子材料的种类繁多。本章将主要对感光高分子材料中的光固化涂料、光固化油墨和光固化黏合剂及光致抗蚀剂的体系组成、制备技术和实际应用等方面的内容进行讨论。

高分子感光材料主要的光化学反应包括光聚合反应、光交联反应、光降解反应和异构化反应。这些反应都是在分子吸收光能后，发生能级跃迁，产生能量转移，进而发生化学反应。不同点在于光聚合反应和光交联反应使生成的聚合物分子量更大，溶解度降低；光降解反应使分子量减小，溶解度提高；异构化反应分子量不变，但是分子结构改变。上述性质都可以被利用，构成在工业上有重要意义的功能材料。

1.1 光交联（光聚合）反应

光交联反应是指反应物是线形聚合物，在光引发下高分子链之间发生交联反应过程，成三维结构的网状聚合物，分子量增大，并失去溶解能力。交联反应可以通过交联剂进行，两条聚合物链之间由交联剂分子连接，也可以发生在两条聚合物链之间，聚合物链之间直接连接。当反应物为分子量较低的低聚物时，反应物作为单体，发生光聚合反应，生成分子量更大的线形聚合物，同样引起溶解度的下降。光聚合和光交联反应的主要特点是反应的温度适应范围宽，可以在很大的温度范围内进行，特别适合于低温聚合反应。下面是这两种反应的机理和特征。

1）光聚合反应　根据反应类型分类，光聚合反应包括光自由基聚合、光离子型聚合和光固相聚合三种。光引发自由基聚合可以由不同途径发生，一是由光直接激发单体到激发态产生自由基引发聚合，或者首先激发光敏分子，进而发生能量转移产生活性种引发聚合反应；二是由吸收光能引起引发剂分子发生断键反应，生成的自由基再引发聚合反应；三是由光引发产生分子复合物，由受激分子复合物解离产生自由基引发聚合。在光自由基聚合反应中，低分子量聚合物中应该含有可聚合基团。

除了自由基光聚合反应之外，光引发阳离子聚合也是一种重要光化学反应，包括光引发阳离子双键聚合和光引发阳离子开环聚合两种。固态光聚合，有时也称为局部聚合，是生成高结晶度聚合物的一种方法，二炔烃经局部光聚合可以得到具有导电能力的聚乙炔型聚合物。

2）光交联反应　光聚合反应中应用最广的是光交联反应。由光引起高分子或高分子—单体混合物发生的交联反应称作光交联反应，它是光聚合反应在许多重要工业应用的基础。这些应用主要有印刷板、复印材料、光致抗蚀剂等感光材料、紫外油墨、光敏涂料以及光敏黏合剂等。

一般而言，人们理解的光交联与光固化是一回事，但是严格地说，这两者不是同义词，后者包括单官能团单体的光聚合。而就应用角度来看，这两者的差别并不重要。因此我们可以认为凡将可溶性物质转变为不可溶的聚合物，或由液体转变为固体的任何光过程都称作光交联过程。

光交联反应按反应机理分类有链聚合及非链聚合两类，其中链式反应最为普遍。链式反应按反应方式分类有三种主要方式：①在带有可以发生光交联反应官能团高分子之间的光引发加成反应，在某些场合下，需使用光敏剂，但不必加入其他光交联剂或聚合单体；②高分子与光化学交联剂混合，例如经典的重铬酸盐体系，即只有当官能团和光激发交联剂或与交联剂的光解产物相遇时才被活化而交联，有时也需要光敏剂存在；③在有多官能度单体存在下的光聚合，在此类体系中，光敏剂是不可少的。这三类过程的应用取决于光交联产物的性能要求和使用方式。例如光固化涂料的反应物在光固化之前必须是液体，因此只有第三类反应方式才满足这个要求。

光聚合体系一般由预聚物、单体（稀释剂）、交联剂（如多乙烯基单体）与光引发剂（光敏剂）等组成。自由基链反应是这类反应的主要模式，主要应用是使用量大的光固化涂料、光固化油墨、光固化黏合剂以及感光印刷版等。

能进行这类光交联反应的物质主要有以下三种。一是带有不饱和基团的高分子。例如，丙烯酸酯系列、不饱和聚酯、不饱和聚酰胺等，此外还有环氧树脂阳离子光交联体系，这些大多属于光固化涂料中的大品种。二是硫醇与烯烃分子的聚加成反应。三是饱和高分子由于链转移作用被夺去链上的氢原子或卤原子产生能引发聚合的活性中心，或者由于光解断裂产生自由基，接着发生光交联反应。

自由基聚合过程光交联反应典型特征是氧气对光聚合反应存在抑制作用。成为在实际应用中的不利因素，如何降低和消除氧气的阻聚作用显得异常重要。目前有三种消除氧气阻聚的方法。一是以氮气或二氧化碳等惰性气体置换空气或抽真空除氧，因实用时要较多费用，在经济上和工程上存在不少困难。二是加入石蜡，利用浮在表面的石蜡将空气隔开而起到降低氧气的作用。三是提高添加自动氧化的耗氧反应的活性物质如叔胺、硫醇、含膦化合物降低氧气的阻聚作用。

1.2 光降解反应

光降解反应是指在光的作用下聚合物链发生断裂，分子量降低的光化学过程。相对于常规高分子材料，光降解反应的存在使高分子材料老化，力学性能变坏，从而失去使用价值。

对于光刻胶等光敏材料，光降解改变高分子的溶解性，在光照区脱保护则是其发挥功能的主要依据。光降解过程主要有三种形式。一种是无氧光降解过程，主要发生在聚合物分子中含有发色团时，或者含有光敏性杂质时，但是详细反应机理还不清楚。一般认为与聚合物中羰基吸收光能后发生一系列能量转移和化学反应导致聚合物链断裂有关。第二种光降解反应是光参与的光氧化过程。光氧化过程是在光作用下产生的自由基与氧气反应生成过氧化合物，过氧化合物是自由基引发剂，产生的自由基能够引起聚合物的降解反应。



第三种光降解反应发生在聚合物中含有光敏剂时，光敏剂分子可以将其吸收的光能转递给聚合物，促使其发生降解反应。对于常规高分子材料，由于聚合物分子内没有光敏感结构，一般认为光氧化降解反应是其降解的主要方式。在聚合物中加入光稳定剂可以减低其反应速率，防止聚合物的老化，延长其使用寿命。

2 光固化材料

紫外光固化材料近年来发展迅速，品种不断增多，为方便起见，一般将光固化材料沿用传统的方法分类，即光固化涂料、光固化油墨和光固化黏合剂。它们的基本组成相同，都含有预聚物、活性稀释剂和光引发剂基本组分，本节分别对预聚物、活性稀释剂和光引发剂的类型、结构、功能等进行详细的讨论，从而先有一个比较系统的了解。

2.1 光引发剂

2.1.1 引发机理

自由基光引发剂按结构特点可大致分为羰基化合物类、染料类、金属有机类、含卤化合物、偶氮化合物及过氧化合物。按光引发剂产生活性自由基的作用机理不同，主要分为两大类：均裂型光引发剂，也称第一型光引发剂；夺氢型光引发剂，又称第二型光引发剂。

所谓均裂型光引发剂是指引发剂分子吸收光能后跃迁至激发单线态，经系间窜跃到激发三线态，在其激发单线态或三线态时分子结构呈不稳定状态，其中的弱键会发生均裂，产生初级活性自由基，从而对乙烯基类单体进行引发聚合。此类光引发剂的结构多以芳基烷基酮类化合物为主，除使用了光敏剂外，光化学过程大多为单分子机理。

夺氢型光引发剂一般以芳香酮结构为主，还包括某些稠环芳烃，它们具有一定吸光性能，而与之匹配的助引发剂，即氢供体，本身在常用长波紫外光范围内无吸收。夺氢型光引发剂吸收光能，在激发态与助引发剂发生双分子作用，产生活性自由基。叔胺是常用来和夺氢型光引发剂配对的助引发剂。

二苯甲酮经光激发和系间窜跃至激发三线态，与含有 $\alpha-H$ 的叔胺作用形成激基复合物，发生电子转移。二苯甲酮得电子形成无引发活性的二苯甲醇自由基和极活泼的胺烷基自由基，胺烷基自由基对乙烯基单体有很强的加成活性，是引发聚合反应的主要活性种。二苯甲醇自由基最终去向一般为两个同样的自由基发生歧化生成二苯甲酮与二苯甲醇，或发生双基偶合作用生成四苯基频哪醇醚。

（1）均裂型光引发剂

均裂型自由基光引发剂多以芳基烷基酮衍生物为主。其共同特点是，大多按均裂型机制，在吸收紫外光后，分子中与羰基相连的碳－碳键发生均裂。按照化学结构的不同，比较有代表性的包括苯偶姻衍生物、苯偶酰缩酮衍生物、苯乙酮衍生物、α－羟烷基苯酮、α－胺烷基苯酮、酰基膦氧化物等，下面将重要的引发剂，特别是在工业中广泛应用的引发剂的类型、分解机理和应用扼要介绍。

1）苯偶姻（benzoin）及其衍生物　苯偶姻俗名安息香，它的衍生物主要是些苯偶姻醚类。苯偶姻是较早商业化的光引发剂，在20世纪70、80年代得到广泛应用，这类光引发剂在300～400 nm有较强吸收，最大吸收波长一般都在320 nm以上。苯偶姻及其衍生物的分解机理一般是通过激发单线态，通过系间窜跃至三线态而发生均裂生成游离基。苯偶姻醚光反应较快，很少受配方中其他组分的影响，适合于那些猝灭性很强的单体的光引发聚合，例如苯乙烯。现以苯偶姻为例，光反应见式（6.4-1）。

$$\underset{\text{苯偶姻}}{C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5} \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{单线态}}{\left[C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5\right]^*} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{三线态}}{\left[C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5\right]^*} \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + \cdot\overset{H}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5 \qquad (6.4\text{-}1)$$

上述两个初级游离基碎片都可能加成到预聚物或单体的不饱和反应位置上去，引发聚合反应。初级游离基也可能从体系中的某些其他分子上提取一个不稳定质子，此后，烷氧游离基即能引发链式聚合反应。

苯偶姻醚类光引发剂还存在严重的储存稳定性及黄变问题。苯偶姻醚光引发剂与树脂体系混合后，于暗处室温下储存仅几日体系就发生交联固化，特别当存在某些颜料时往往会加速热诱导的“暗”反应。储存稳定性远不能满足实际需要，在存放期间会发生产品凝胶化问题。这主要是因为苯偶姻醚结构中有活泼的 $\alpha-H$，在室温暗条件下，可以按热反应机理失去 $\alpha-H$，产生自由基，导致暗聚合发生，解决上述问题办法有二：其一是将 $\alpha-H$ 转变为烷基取代基，例如 α－羟甲基苯偶姻醚，储存热稳定性虽有所提高，但光引发活性下降；其二是使苯偶姻醚氧上的R为体积较大的烷基，如苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚、苯偶姻正丁醚等，这些苯偶姻醚早已商品化。大体积基团的引入，可将活性H屏蔽，降低活性H离去的可能性，增加暗储存稳定性。苯偶姻的烷醚衍生物的光分解机理和苯偶姻相同，也是Norrish Ⅰ型分裂，同时，引发剂分解产生的自由基也有可能发生自由基的偶合终止反应，降低引发效率。如两个苯甲酰基自由基偶合生产二苯基乙二酮，以苯偶姻醚为光引发剂的清漆体系在固化完成后即刻并无显示出泛黄性，但固化涂层持续接受紫外光或阳光辐照，黄变明显。从辐射固化的观点，配制者不仅要考虑到这种反应引发链式聚合反应的效率，而且还必须注意任何副反应的后果。

总之，作为一种开发较早的光引发剂，苯偶姻类光引发剂在早期主流的不饱和聚酯-苯乙烯固化体系中曾占据重要地位，目前使用较少。热不稳定性及黄变性能是阻碍其广泛应用的关键因素，它的竞争点在于合成容易，成本低廉。随着新型光引发剂的不断研发，后来发展的 α－羟烷基芳酮（例如Darocur 1173）比苯偶姻醚具有更高的热稳定性和引发活性，苯偶姻类化合物作为常规光引发剂的低成本优势也渐失。

2）苯偶酰缩酮　苯偶酰又名二苯基乙二酮，光解虽可产生两分子苯甲酰自由基，但效率太低，溶解性不好。苯偶酰衍生物和苯偶姻衍生物在化学结构上有密切的关系，其结构如式（6.4-2）所示。

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{OR}{\overset{|}{\underset{OR}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5 \qquad (6.4\text{-}2)$$

其中最有价值的衍生物是 α，α－二甲氧基－α－苯基苯乙酮（DMPA，又称安息香双甲醚）也就是市场上最常见光引发剂品种（即Irgacure 651），Irgacure 651及其分解反应如式（6.4-3）所示。

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{OCH_3}{\overset{|}{\underset{OCH_3}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + \cdot\overset{OCH_3}{\overset{|}{\underset{OCH_3}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5 \qquad (6.4\text{-}3)$$

纯的安息香双甲醚光引发剂为无色结晶，熔点 64～67℃，且 λ_{max} 为 337 nm，在许多常用溶剂中溶解性良好，具有较高的抗猝灭和光引发活性，在不饱和聚酯-苯乙烯体系、丙烯酸酯体系、硅氧烷体系及颜料着色体系有广泛应用。另外，分子结构中不存在像安息香引发剂那样的活泼氢，因而其热稳定性能非常优良。安息香双甲醚有着与苯偶姻醚相似的吸光性能，吸收紫外光后跃迁到激发态，在激发三线态快速发生均裂，生成苯甲酰自由基和二甲氧基苄基自由基，后者因为是苄基结构，相对稳定，引发活性较低，但也能继续发生均裂，生成活泼的甲基自由基和苯甲酸甲酯，如式（6.4-4）所示。其中苯甲酸甲酯已经在光固化涂层中被鉴定出来，次要均裂产物包括苯甲醛、苯偶酰、苯乙酮、联苯及甲烷。这里，苯甲酰自由基是引发聚合的主要活性种。二甲氧基苄基自由基二次分解产生的甲基自由基非常活泼，虽然对乙烯基单体有一定加成引发活性，但相对于苯甲酰自由基，其对聚合引发的贡献仍然很小。甲基自由基寿命很短，它与乙烯基单体发生双分子加成反应的机会也很小。

$$C_6H_5-\dot{C}(OCH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 + \cdot CH_3 \qquad (6.4\text{-}4)$$

苯甲酰自由基可从其他分子夺氢，同时再生成自由基。在空气环境中，苯甲酰自由基易与氧分子结合为苯甲酰过氧自由基，继续夺氢，形成过氧苯甲酸，经热分解产生具有引发活性的苯甲酰氧自由基。因此 α,α－二甲氧基－α－苯基苯乙酮引发剂在有氧条件下也能引发单体聚合，但苯甲酰氧自由基的加成活性不如苯甲酰自由基，有氧条件下的引发活性可能会受一定影响。

α,α－二甲氧基－α－苯基苯乙酮的引发活性已比较令人满意，在 350 nm 辐照，测得其均裂量子效率高达 0.52，高于苯偶姻醚的均裂量子效率。但它的黄变性能也比较严重，用在清漆体系中难以接受，但在一些颜料着色光固化体系中常与光敏剂组合使用。涂料黄变的机理很复杂，原因众多，但一般认为黄变是由于体系中形成了带有发色团的较大共轭结构。在固化体系中，二甲氧苄基自由基因体系冻结，其热分解速率下降，与其他自由基结合的机会增加。二甲氧苄基自由基双分子偶合，与苯甲酰自由基或甲基自由基加合，都可形成取代"半苯环"结构，这些亚稳定的结构一般具有较深颜色，很可能是黄变的主要来源。

3）苯乙酮衍生物　苯乙酮本身活性较低，不足以作为光固化的引发剂。但其某些 α－卤代衍生物已投入工业应用，例如 α,α－二氯代苯乙酮，如式（6.4-5）所示：

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CHCl_2 \qquad (6.4\text{-}5)$$

α,α－二氯代苯乙酮可以发生 Norrish Ⅰ分解，如式（6.4-6）所示：

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CHCl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + \cdot CHCl_2 \qquad (6.4\text{-}6)$$

还可能发生以下所示的反应，生成氯自由基，如式（6.4-7）所示：

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CHCl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\dot{C}HCl + \cdot Cl \qquad (6.4\text{-}7)$$

虽然 α,α－二氯代苯乙酮是一种有效的光引发剂，但是其副反应会产生盐酸，带来了腐蚀性，因此应用受到了一定的限制。在这类引发剂中已商品化最重要的引发剂是 α,α－二乙氧基苯乙酮（即 DEAP）。其结构中存在与羰基和烷氧基相邻的 C—C 弱键，光解效率相对较高。研究发现，二烷氧基苯乙酮存在两种不同机理的均裂方式，其一为 Norrish Ⅰ型均裂，其分解如式（6.4-8）所示。

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + \cdot CH(OC_2H_5)_2 \qquad (6.4\text{-}8)$$

其二为 NorrishⅡ型均裂，如式（6.4-9）所示。

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{h\nu} [DEAP]^* \longrightarrow C_6H_5-\dot{C}(OH)-CH(OC_2H_5)-O-\dot{C}H-CH_3 \qquad (6.4\text{-}9)$$

α,α－二乙氧基苯乙酮按 Norrish Ⅰ型机理均裂产生苯甲酰自由基与二乙氧基甲基自由基，二者都是引发聚合的主要活性种。到达激发三线态的 α,α－二乙氧基苯乙酮因为相对于羰基碳原子的 γ－C 有可供夺取的氢原子，易形成六元环中间态，羰基氧原子夺取 γ－H，形成 1,4－双自由基，并可迅速均裂成 α－乙氧基苯乙酮和乙醛，此过程为 NorrishⅡ型均裂。或1,4－双自由基发生分子内关环反应。1,4－双自由基本身加成活性较低，该分子内夺氢历程不能有效产生活性自由基，属于不利因素，幸运的是，激发态 α,α－二乙氧基苯乙酮发生分子内夺氢反应的速率相对于 Norrish Ⅰ型均裂很慢，故 α,α－二乙氧基苯乙酮的主要光化学行为还是产生苯甲酰等活性自由基的反应。因 α,α－二乙氧基苯乙酮的光解产物中不存在长寿命的取代苄基自由基结构，故以它引发固化后的涂层基本不出现黄变现象，α,α－二乙氧基苯乙酮分子结构中 α－C 上的 H 具有相当的活性，容易在热条件下离去而产生自由基，这可能是影响其储存热稳定性的主要因素。

α,α－二乙氧基苯乙酮的光引发活性在早期研发的几类光引发剂中较高，在均相可聚合体系中（例如丙烯酸酯），α,α－二乙氧基苯乙酮的光引发活性与 DMPA 相当，但在胶束体系中，α,α－二乙氧基苯乙酮表现出比 DMPA 更高的光引发活性，这可能与 α,α－二乙氧基苯乙酮的液体状态有关。总体而言，α,α－二乙氧基苯乙酮光引发剂的引发效率不如 α－羟烷基苯酮系列光引发剂。

4）α－羟烷基苯酮　α－羟烷基苯酮总体具有很高的光引发活性。是目前应用开发最为成功的一类光引发剂。

α－羟烷基苯酮结构最为简单的是 2－羟基－2－甲基－1－苯基丙酮－1（HMPP），商品名有 Darocur 1173（Ciba 公司），如式（6.4-10）所示，合格品常温下呈无色液体或微黄，λ_{max} 为 331 nm，是目前国内光固化行业应用最为广泛的光引发剂之一。

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C(CH_3)_2-OH \qquad (6.4\text{-}10)$$

HMPP（Darocur 1173）

另一个是 1－羟基环己基苯酮（HCPK），商品名 Irgacure 184，如式（6.4-11）所示：

HCPK（Irgacure184）　　(6.4-11)

HCPK 合格品应当呈无色粉状结晶，熔点 45～49℃，λ_{max}为 333 nm，也具有相当高的光引发活性，同样是国内行业界最常采用的光引发剂之一。这两个光引发剂以其卓越的光引发性能、优良的热稳定性能及其他综合平衡性能而受用户欢迎。此外，它们作为光引发剂应用在丙烯酸酯体系中，光解不产生易导致黄变的取代苄基自由基结构，故基本不会导致固化涂层黄变。美中不足的是，光解后产生的苯甲酰自由基部分夺氢，生成有不良气味的苯甲醛，HCPK 的光解产物中还发现有异味的环己酮，在某些特别应用场合中，气味问题成为该类光引发剂的瓶颈。HMPP 及 HCPK 的光化学作用机理如式（6.4-12）和式（6.4-13）所示。

HMPP（Darocur 1173）　　(6.4-12)

HCPK（Irgacure 184）　　(6.4-13)

HMPP 光解产生苯甲酰自由基和 α－羟基异丙基自由基，二者对乙烯基单体有很强的加成活性，都是非常有效的引发聚合活性种。尽管 HMPP 在 300～400 nm 波段的吸光性能不如苯偶姻异丙醚，但前者的光引发效率远大于后者；尽管 HMPP 的均裂量子效率（0.2～0.3）比苯偶姻异丙醚（0.3～0.5）的小，但 HMPP 的光引发活性远大于苯偶姻异丙醚。说明 HMPP 均裂产生的 α－羟基异丙基自由基引发活性非常强，同时也说明强吸光性能并不一定伴随着高引发活性。α－羟基异丙基自由基的副反应产生丙酮，在固化过程中能迅速挥发掉。

HCPK 光解产生的苯甲酰自由基与羟基环己基自由基都有较高引发活性。将 DMPA、HMPP 及 HCPK 3 种经典光引发剂分别作用于甲基丙烯酸甲酯单体，在相同条件下，它们在聚合引发速率、聚合最终转化率、光聚合量子效率、聚合物分子量等方面没有较大差别，显示它们有相近的活性。

与苯偶姻醚、DMPA、DEAP 及酰基膦氧化物光引发剂相比，α－羟烷基苯酮类光引发剂的激发三线态寿命比较长，容易被苯乙烯等作用较强的单体所猝灭。因此，在不饱和聚酯/苯乙烯体系中，HMPP 的光引发效率反而不如苯偶姻醚等传统光引发剂。

研究发现，在以 HCPK 为引发剂的体系中加入二苯甲酮，光引发效率明显提高，体系表现出一定抗氧特性。这正如前面内容所述，均裂型光引发剂与光敏剂配合使用即可产生一定抗氧功能。

5）α－胺烷基苯酮　α－胺烷基苯酮是一类较新开发的高活性光引发剂，一般在其苯环对位有强推电子基团，如甲巯基、吗啉基等，该系列光引发剂中最重要的是 2－甲基－1－［4-甲巯基苯基］－2－吗啉丙酮－1［MMMP，Irgacure 907，如式（6.4-14）所示，λ_{max}为 307 nm］和 2－苯基－2－二甲氨基－1－（4－吗啉苯基）丁酮－1［BDMB，Irgacure 369，如式（6.4-15）所示，λ_{max}为 324 nm］。

MMMP（Irgacure 907）　　(6.4-14)

BDMB（Irgacure 369）　　(6.4-15)

二者均已成功商业化。与前面几类光引发剂相比，尽管这类光引发剂的光化学动力学参数并不总是对它的光引发活性有利，但它们在大多数光固化体系中仍具有很高的光引发效率，最大吸收波长也略有增加或吸光度增加，而且经常与硫杂蒽酮光敏剂配合，吸光能力进一步加强。由于这两方面特点，α－胺烷基苯酮光引发剂应用于颜料着色体系时，表现出优异的光引发性能。因此，这两个光引发剂也常常被推荐用在附加值较高的光固化油墨配方中。其中苯环对位为甲巯基，特别是烷氨基时，引发剂的激发三线态寿命大大增加，易受强猝火作用单体攻击，激发态被猝灭掉，故不使用于含苯乙烯的配方。

MMMP（Irgacure 907）光引发剂按 Norrish Ⅰ型机理均裂为两个自由基。光解机理如式（6.4-16）所示。

MMMP 光解产生对甲巯基苯甲酰自由基与吗啉异丙基自由基，除向单体加成外，二者都可以从其他分子夺氢，形成对甲巯基苯甲醛和异丙基吗啉，或两自由基之间失衡反应，形成对甲巯基苯甲醛与异丙烯基吗啉。含硫化合物对甲巯基苯甲醛有明显臭味，虽然浓度很低，但也成为该光引发剂在某些场合使用受到限制的主要原因。

MMMP（Irgacure 907）　　(6.4-16)

BDMB（Irgacure 369）光引发剂以其高引发活性而著称，BDMB（Irgacure 369）按 Norrish Ⅰ型机理均裂为两个自由基，如式（6.4-17）所示：

BDMB（Irgacure 369）　　(6.4-17)

α－均裂机理分解产生对吗啉基苯甲酰自由基和活泼的胺烷基自由基，对吗啉基苯甲酰自由基和胺烷基自由基都是引发聚合的良好活性种。BDMB（Irgacure 369）除了发生 Norrish Ⅰ型机理均裂以外，还能够发生 β 均裂，如式（6.4-18）所示，但发生概率很低。

(6.4-18)

BDMB（Irgacure 369）

BDMB（Irgacure 369）光引发剂结构中不含硫，光解产生的苯甲醛衍生物因为对位吗啉基的存在，挥发性降低，因此，气味方面不存在较大问题。

α－胺烷基苯酮光引发剂的另一特点是其黄变性能。以BDMB为引发剂的涂层，因引发剂活性很高，一般可在很短时间内完成光聚合，但如果持续光照，黄变严重，这在白漆和清漆配方中难以接受，这种引发剂分子结构中的取代苄基结构可能是其易致黄变的主要因素。MMMP分子中不含苄基结构，其泛黄性相对较好，但相对于BDMB，其最大吸收波长略短（约300nm），光引发活性略有下降。与 α－羟烷基苯酮类光引发剂相比，α－胺烷基苯酮类光引发剂普遍活性较高。苯环对位的取代基对引发剂的吸收波长位置、光物理和光化学性质都有较大影响。苯环对位为甲巯基、二烷氨基时，引发剂的激发三线态寿命可延长数十到数千倍，很容易遭到苯乙烯等单体的猝灭，引发效率大幅度下降，但丙烯酸酯等单体对其激发三线态猝灭可以忽略。除苯环对位的取代基外，α－C上的取代基虽不影响引发剂的吸光性，但可影响其光化学反应性，特别是影响光解所得胺烷基自由基对单体的加成活性。

在颜料着色体系中，α－胺烷基类光引发剂吸光性被颜料部分屏蔽，光引发效率大大降低。这时如果与硫杂蒽酮、香豆素等光敏剂配合使用，光引发效率可增加5～10倍之多，而且愈是在较厚的颜料着色涂层中，光敏化效果愈显著。硫杂蒽酮较大的吸收波长（380～400 nm）和较高的消光系数促使它可以在颜料体系中竞争吸光，在其激发三线态与 α－胺烷基苯酮光引发剂发生能量交换。α－胺烷基苯酮光引发剂由基态直接跃迁至激发三线态，间接实现光引发剂的光活化。

6）酰基膦氧化物　芳酰基膦氧化物和芳酰基膦酸酯是一类活性较高、综合性能较好的光引发剂，最先由BASF公司研发，具有较长的吸收波长（350～380 nm），特别适合用于颜料着色体系、层压复合等透光性较差的体系光固化，而且光解产物吸收波长蓝移，具有光漂白效果，故也可用于较厚涂层的固化。同时也说明这类光引发剂对日光或其他短波可见光敏感，调制配方或储运时都应注意适当避光。酰基膦氧化物其他特点包括激发三线态寿命普遍较短（1纳秒至几十纳秒），苯乙烯等单体对它的猝灭作用甚微，可广泛适用于丙烯酸树脂体系或不饱和聚酯/苯乙烯体系；热稳定优良，加热至180℃无化学反应发生，储存稳定性高。

(6.4-19)

2,4,6－三甲基苯甲酰二苯基氧化膦（TPO）

(6.4-20)

双（2,4,6－三甲基苯甲酰）苯基氧化膦
BAPO（Irgacure 819）

这类光引发剂最具代表性、应用较为普遍的有：2,4,6－三甲基苯甲酰二苯基氧化膦（TPO）［式（6.4-19）］和双（2,4,6－三甲基苯甲酰）苯基氧化膦 BAPO（Irgacure 819）［式（6.4-20）］。

三甲基苯甲酰二苯基氧化膦具有较高光引发活性，外观呈黄色粉末，熔点不高（约90℃），在大多数丙烯酸酯单体或稀释剂中有足够的溶解度，最大吸收波长在380 nm，对短波可见光敏感，商业名称为TPO，BASF和Ciba公司均有生产。与其他高活性光引发剂HMPP、DMPA相比，TPO具有最高的光引发效率。研究发现，酰基膦氧化物引发剂对分子氧较为敏感，虽然加入活性叔胺可以适当缓解氧阻聚，但在不饱和聚酯/苯乙烯体系中的光聚合对比研究显示，即使在有叔胺促进除氧的条件下，酰基膦氧光引发剂的引发效率仍略低于HMPP和DMPA。因此，这类光引发剂用在特薄涂层的光固化时，分子氧的扩散非常迅速，固化将不完全，故不推荐使用。结合其吸光波长较大及光漂白的特点，酰基膦氧光引发剂比较适合于厚涂层、着色涂层、透光性较差涂层的光固化，而且主要应用特点就是着色和深层固化，这点是HMPP和DMPA所欠缺的。

芳酰基膦氧光引发剂或芳酰基膦酸酯接受光辐照后，在其激发三线态快速发生均裂［式（6.4-21）］，产生芳甲酰自由基和二苯基膦酰自由基（或二烷氧基膦酰自由基）。

(6.4-21)



(6.4-22)

双苯甲酰基苯基氧化膦是比较新的一种高效光引发剂，Ciba名称为Irgacure 819，为黄色粉末，熔点约130℃，λ_{max}为405 nm，在多数丙烯酸酯或低聚物中溶解度不高，HDDA中溶解度只有9%。考虑到BAPO一般与其他光引发剂配合使用，实际用量往往较低，一般小于2%，这样的溶解度基本可以接受。BAPO光辐照时可分步均裂，共可释放出3种活性自由基。BAPO最初光解产生三甲基苯甲酰自由基与三甲基苯甲酰苯基膦酰自由基［式(6.4-22)］，后者引发单体聚合，可能同时继续光解，产生三甲基苯甲酰自由基和苯基膦酰自由基，中间所产生的各自由基均对单体有较高的加成引发活性。采用长波与短波光源先后辐照，BAPO引发剂可先后引发不同单体聚合，可用BAPO来进行嵌段共聚物的光合成。

(2) 夺氢型光引发剂

具有代表性的夺氢型光引发剂包括二苯甲酮、硫杂蒽酮及其衍生物［式(6.4-23)］。芳酮类光引发剂因为较长的激发三线态寿命，和有活性氢的化合物发生分子反应的机会也较大。尽管芳酮直接夺氢效率很低，但树脂配方体系中大量存在酯、醇、醚等结构，可以大量提供活性氢，因此，将芳酮光引发剂直接加到丙烯酸树脂等体系中UV光照，体系也可能缓慢发生光聚合。

二苯甲酮　　邻苯甲酰苯甲酸酯　　2-异丙基硫杂蒽酮　　(6.4-23)

芳酮经光化学作用产生活性自由基的过程实际上就是芳酮被光还原的过程，芳酮可以和活性叔胺、硫醇、酮、醚等发生还原，都可产生活性自由基，但叔胺与芳酮的光致电子转移反应速率最高，具有工业应用价值。

1) 活性胺　与芳酮配伍的活性胺既是产生活性自由基的必要助引发剂，也同时发挥抗氧阻聚功能。能够作为助引发剂的活性胺一般都是至少有一个α-H的叔胺，氮原子失去一个电子后，N邻位α-C上的H呈强酸性，很容易呈质子离去，产生C中心的活泼胺烷基自由基。活性胺的结构对反应活性有较大影响，电离势较高的叔胺给电子能力较差，大多数的脂肪族叔胺具有较低的电离势。伯胺和仲胺的电离势比叔胺高，电子转移相对困难，最终产生的活性自由基不是α-胺烷基自由基，而是以N原子为中心的氨基自由基。虽然氨基自由基对乙烯基单体的加成活性较高，与分子氧的反应性很低，但本身产生效率太低，总体上仍无法与叔胺相比。芳香胺因为N原子部分与苯环共轭，N原子上的孤对电子部分离域到苯环上，导致N原子的电离势增加，给电子能力下降。早期使用的活性胺为简单易得的三乙醇胺，相对于无羟基叔胺，乙醇胺结构的叔胺与二苯甲酮的反应活性相对较高，最终产生高加成活性的胺烷基甲基自由基，同时释放出甲醛。*N*-甲基二乙醇胺就是活性很高，在研究中广泛采用的助引发剂。

三乙醇胺虽然成本低、活性高，但强烈的亲水、吸水性使它在很多光固化配方体系中相容性不甚理想，且容易将水分带进涂料中，影响成膜品质，同时也会诱导涂层界面缓慢腐蚀。黄变严重也是三乙醇胺的一个主要缺陷。三乙胺的相容性很好，但挥发性很强，储存过程中容易挥发损失掉。另一方面，其臭味太重，用户不太愿意接受。*N*,*N*-二甲基乙醇胺、*N*,*N*-二乙基乙醇胺、丙烯酸(*N*,*N*-甲氨基)乙酯和*N*-甲基二乙醇胺能很好平衡相容性与挥发、气味问题，且活性甚佳。目前市场上供应的活性胺助引发剂不少是以仲胺改性的丙烯酸酯稀释剂或低聚物，既有很好的相容性，又解决了气味问题。

需要注意的是，常用的活性胺对氧有一定敏感，很多工业级的叔胺颜色都比较深，这是部分氧化的结果，用在光固化涂料中时，往往容易导致黄变。因此应根据产品要求对活性胺种类进行筛选，同时在满足固化速率的前提下，尽可能降低活性胺的用量，减小黄变的可能性。其他高活性、低黄变的活性胺还包括对二甲氨基苯甲酸［式(6.4-24)］的各种酯类，例如其乙酯(EDAB)、异丙酯、异丁酯等，这类活性胺在大多数光固化树脂体系中溶解性良好，而且其本身在300 nm以上有较强吸收，对光致电子转移有促进作用，有利于提高反应活性。该活性胺成本较高，一般只与硫杂蒽酮光引发剂配伍，应用于一些附加值较高的光固化体系，如UV油墨等。另外，苯甲酸二甲氨基乙酯(Q-DMB)［式(6.4-25)］也是一个黄变较低的高效活性胺。

对二甲氨基苯甲酸酯　　(6.4-24)

苯甲酸二甲氨基乙酯　　(6.4-25)

2) 二苯甲酮/叔胺光引发体系　二苯甲酮(简称BP)工业品一般为无色或微黄色结晶，在常用溶剂中溶解性比较好，最大吸收波长约为340 nm，与中压汞灯的发射波长匹配。BP合成简便，是一种成本较低的光引发剂，但光引发活性一般不如HMPP、HCPK等常用的均裂型光引发剂，用作光引发剂时，固化速率相对较慢，而且容易导致固化涂层泛黄，大量使用叔胺助引发剂会使黄变加重。

BP的引发机理如式(6.4-26)所示，作为夺氢型光引发剂，BP也有其有利的一面。首先成本低是其被部分用户接受的原因，可用于一些附加值较低，品质要求也不太高的配方中，例如装饰扣板涂料和有色底材上光涂料等。为平衡成本、黄变、固化速率多方面因素，BP往往与其他均裂型光

引发剂并用。另外，BP与活性胺作用，具有抗氧阻聚功能，因此BP/活性胺体系的表面抗氧效果较好，当BP用量较大时，容易导致底层光屏蔽。

BP的激发三线态寿命较长，这一方面有利于它和活性胺的双分子反应，同时也容易受到苯乙烯等单体进攻，导致激发态无效猝灭。因此BP/活性胺引发体系不适合于含苯乙烯的配方。

BP有很多取代衍生物都是有效的光引发剂，其中最为重要的衍生物是米蚩酮（Michler's Ketone，简称MK），是BP的4,4'－双（二烷基氨基）取代物，常见结构如式（6.4-27）所示：

$h\nu$ 单线态 * → 三线态 * $\xrightarrow{RH}$ R· + (OH)

(6.4-26)

四甲基米蚩酮　　四乙基米蚩酮

甲乙基米蚩酮

(6.4-27)

米蚩酮相对于BP，吸光波长红移数十纳米，对365 nm发射线有较强吸收。因为本身含有叔胺结构，故米蚩酮单独也可作光引发剂，只是效率没有发挥充分。如将MK与BP配合使用，用于丙烯酸酯的光聚合，发现引发活性远远高于MK/叔胺体系和BP/叔胺体系，聚合速率是后两者的10倍左右。

BP的羰基从MK的氨基上夺取电子，形成激基复合物，再发生脱质子，由MK产生引发活性的α－胺烷基自由基。四甲基MK被认定为致癌物，因此不宜再推广使用；四乙基MK的毒性减小，但也和四甲基MK一样，有易致黄变的缺点，而且溶解性不好，改用甲基乙基MK，破坏其对称性和结晶性，溶解性得到改善。MK的长波吸光特点使其适合于有色体系的光固化，而且成本较硫杂蒽酮低。

苯甲酮的取代衍生物还有很多，如烷基取代、烷氧基取代、卤代、胺烷基取代等等，其中4－甲基、2,4,6－三甲基取代的二苯甲酮等都是比较有效的夺氢型光引发剂，基于性价比考虑，二苯甲酮一般取代衍生物作为光引发剂应用还不广泛。

3）硫杂蒽酮/叔胺光引发体系　硫杂蒽酮同样作为夺氢型光引发剂，其最大吸收波长可达380～420 nm，相应的消光系数也较高，约为10^2数量级，可充分利用光源365 nm和405 nm发射线，这比二苯甲酮有效得多。硫杂蒽酮光引发剂的作用机理［式（6.4-28）］和二苯甲酮相似，都是在激发三线态从活性胺上夺取电子，带正电荷的活性胺快速失去质子，产生α－胺烷基自由基，引发聚合。反应时硫杂蒽酮转变成羰游基（ketyl），不能引发聚合，一般作为聚合链终止剂加到聚合链末端，或者发生双分子歧化再生硫杂蒽酮，并产生相应的醇衍生物。因为空间位阻较大，硫杂蒽酮的羰游基难以像二苯甲酮那样可以双分子偶合生成频哪醇醚，而是两个硫杂蒽酮羰游基发生歧化反应，再生成一分子中性硫杂蒽酮和醇类还原产物。

未取代的硫杂蒽酮（Thioxanthone，TX）为浅黄色粉末，在绝大多数溶剂中溶解度极差，很难分散到树脂体系中。取代衍生物大多具有良好的溶解分散性能，而且吸光性和光化学活性等都可得到改善。常见取代TX包括2－氯硫杂蒽酮（CTX）、CPTX、异丙基硫杂蒽酮（ITX）和2,4－二乙基硫杂蒽酮（DETX）等［式（6.4-29）］。

$h\nu$ 单线态 * → 三线态 * $\xrightarrow{RH}$ R· + (OH)

(6.4-28)

CTX　CPTX

ITX　DETX

(6.4-29)

CTX由于溶解性方面仍不够理想，已渐为后两者所取代。硫杂蒽酮分子上取代基对其光化学行为有较强影响，如果2－或7－取代基为推电子基团，可导致衍生物最大吸收波长增加；当3－或6－取代基为吸电子基团时，也有同样效果。虽然研究显示，3－取代为推电子取代基时，可获得明显较高的光引发活性，但3－取代硫杂蒽酮合成较烦琐，性价比不合算。

硫杂蒽酮取代物必须与适当活性胺配伍才能发挥高效光引发活性，研究发现，4－二甲氨基苯甲酸乙酯（EDAB）是迄今最适合与硫杂蒽酮配合使用的活性胺助引发剂，不仅活性高，而且黄变较不严重。硫杂蒽酮因为较高的吸光波长和较强的吸光性能，非常适合于有色体系的光固化，特别是钛



白着色体系的光固化。ITX 因为性价比相对较好，已为市场广泛接受。硫杂蒽酮的其他取代衍生物还有很多，真正商业化比较成功的主要就是上述几个。

2.1.2 阳离子型光引发剂

(1) 鎓盐类阳离子光引发剂

盐类阳离子光引发剂主要包括重氮盐、碘鎓盐和硫盐 3 大类，鎓盐的配对阴离子为 BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、SbF_6^- 等特殊离子，因为它们具有非常弱的亲核性，满足阳离子光引发剂的基本条件，也是盐类阳离子光引发剂普遍较贵的缘由。

1) 重氮盐光引发剂　重氮盐如苯重氮硼氟酸盐吸光后在激发态分解产生氟苯、多氟化物和氮气，其中的多氟化物是强路易斯酸，可以直接引发离子聚合，也可以间接产生超强酸质子，再引发阳离子聚合。

重氮盐作为阳离子光引发剂最主要的缺陷是热稳定性较差，另外光反应产生氮气，容易在涂层中形成针孔或气泡，影响涂层质量。因此重氮盐不是很好的阳离子光引发剂。

2) 碘鎓盐光引发剂　最重要的碘鎓盐光引发剂是二芳基碘盐，它热稳定性较好，光反应活性高，是一类比较重要的阳离子光引发剂，已由美国 GE 公司实现商品化。

碘鎓盐在受光照时产生超强酸（质子酸或路易斯酸），其反应表示如式（6.4-30）所示：

$$PhI^- X^+ \xrightarrow{h\nu} Ph + PhI^+ X^-$$
$$PhI^+ X^- \longrightarrow PhI + R + H^+ X^- \qquad (6.4\text{-}30)$$

二芳基碘鎓盐光解可同时发生均裂和异裂，既产生超强酸，又产生活性自由基。因此碘鎓盐除可引发阳离子光聚合外，还可同时引发自由基聚合，这是碘鎓盐与硫鎓盐光引发剂的共同特点。

阴离子种类对碘鎓盐吸光性没有影响，但对聚合活性有较强影响，阴离子为 SbF_6^- 时的引发活性最高，SbF_6^- 亲核性最弱，对增长链碳正离子中心的阻聚作用最小。当配对阴离子为 BF_4^- 时，碘鎓盐引发活性最低，BF_4^- 离子比较容易释放出亲核性较强的 F^- 离子，导致碳正离子活性中心与 F^- 结合，终止聚合。

碘鎓盐在最大吸收波长处的消光系数可高达 10^4 数量级，但最大吸收波长在 300 nm 以下，对常用紫外光源的利用率较低。当碘鎓盐连接在吸光性本身很强的芳酮基团上时，所得碘鎓盐吸收波长可增至 300 nm 以上，例如咕吨酮基苯基碘盐和芴酮基苯基碘鎓盐具有较长的吸收波长。

解决碘鎓盐吸光性能的实用方法是应用光敏剂或长波吸收的电子转移活化剂，间接将碘鎓盐提升至激发态，再发生后续反应产生超强质子酸。碘鎓盐有效的电子转移活化剂包括稠环芳烃（蒽、芘、）、噻酚嗪类、芳酮（咕吨酮、硫杂蒽酮、二苯甲酮、米蚩酮）、樟脑醌、9,10－菲醌等等。

3) 硫鎓盐光引发剂　三芳基硫鎓盐因为硫原子可与 3 个芳环共轭，正电荷得到分散，分子热稳定性较好，光激发后可发生分解，产生聚合活性种。除三芳基硫鎓盐外，其他结构的硫盐或者光反应活性较差，或者热稳定性太差，研究进展缓慢。三芳基硫鎓盐热稳定性相当好，与单体混合加热也不会引发聚合。结构最简单的三苯基硫鎓盐吸光波长太短，无法有效利用汞灯的几个主要发射谱线。对三苯基硫盐的苯环进行适当取代可显著增加吸收波长，如引人烷基、烷氧基、苯氧基、苯巯基等。

硫鎓盐光引发剂的光解机理和二芳基碘鎓盐很相似，不过，它在激发单线态就可发生裂解反应，光解主要产生二芳基硫醚、芳烃、芳环碳正离子及超强酸活性种，同样也有活性自由基产生，既可引发阳离子聚合，也能引发自由基聚合，不过光产酸占主要地位。因产物主要成分之一为二芳基硫醚，产生微弱臭味。硫鎓盐的光解过程不受分子氧的干扰，在空气中光解的产酸效率比在氮气气氛下的还高。

芳基硫鎓盐也和碘盐一样存在吸光波长太小的问题，对常用紫外光源的利用不充分。同样可以加入光敏剂提高引发效率，但光敏剂品种很少，只有某些稠环芳烃化合物（蒽、芘、等）和噻酚嗪类化合物等可以对硫鎓盐产生光活化作用。咕吨酮和硫杂蒽酮的电子转移活化作用比较弱，二苯甲酮则对硫盐没有活化作用。

(2) 铁芳烃光引发剂

芳茂铁盐是继二芳基碘鎓盐和三芳基硫鎓盐后发展的一种新型阳离子光引发剂，它在近紫外有较强吸收，在可见光区也有吸收，因此对光固化非常有利。6－异丙苯茂铁六氟磷酸盐，是铁芳烃系列中最具代表性的光引发剂，商品名 Irgacure 261，浅黄色粉末，光反应活性很高，可以作阳离子光引发剂。

铁芳烃对环氧等单体的聚合引发活性低于三芳基硫鎓盐。实际上，铁芳烃/环氧配方在光辐照以后，阳离子聚合往往还不能开始，这时只是形成了固化潜像，一般在光照结束后，对涂层适当加热，完成固化交联。

总之，尽管由于开发时间短，以及价格等因素，阳离子光引发体系目前仅占整个 UV 固化市场约 5%。但鉴于上述较之自由基固化的优点，将是一类大有前途的光引发体系。由于其研究和开发的时间较短，因此尚有很多不够完善的地方。例如，研究出能够更多地吸收 UV 或吸收更长波长的阳离子引发剂使之较少地受颜料的影响，这可能就是今后在该领域的一个发展方向。

2.2 活性稀释剂

2.2.1 单官能活性稀释剂

单官能活性稀释剂在体系中主要起降低黏度的作用，由于每个分子仅含一个可参与固化反应的基团，因此交联密度低，对固化膜的柔顺性起主导作用，同时也降低其耐溶剂性、耐磨性、硬度等，所以单官能活性稀释剂通常与多官能稀释剂配合使用，以保持足够的交联度。单官能活性稀释剂固化体积收缩率低，这一特性使此类活性稀释剂常用于要求低收缩的场合，如光固化胶黏剂；单官能活性稀释剂固化速率低，这是由于单官能活性稀释剂的碳碳双键的含量低；除此之外，很多单官能团的活性稀释剂相对分子质量较低，因此挥发性较大，相应地毒性大、气味大、易燃等。这在早期使用的活性稀释剂中尤其明显，如苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯等。不过现在已经开发出不少低挥发性、低毒低味甚至无毒无味的单官能活性稀释剂，广泛应用于辐射固化体系中。

单官能活性稀释剂又可以分为乙烯基单体和（甲基）丙烯酸酯类单体两类。

(1) 乙烯基单体

乙烯基类单体在辐射固化应用方面远不如丙烯酸酯广泛。事实上它们本身是用于聚合或共聚以制备聚合物的典型单体，只是在早期的辐射固化技术中使用较多。由于气味、毒害性等因素，这类物质现在已较少采用。有实际应用价值的乙烯基单体主要有苯乙烯（St）、乙酸乙烯酯（VA）及 *N*－乙烯基吡咯烷酮（NVP）［式（6.4-31）］等少数几种单体。

苯乙烯与不饱和聚酯搭配成光固化体系，在早期广泛应用于光固化木器涂料中。其最大的优点是价廉。但该体系存在的缺点较多，例如高挥发性、高易燃性、高气味、较慢的反应速率等，固化膜的性质也往往不如使用其他活性稀释剂的体系。

醋酸乙烯酯的光固化活性非常活泼但挥发性也极大，而且闪点低。由于它的挥发性大，因此它在涂料固化前会大量挥发离开涂层，致使组分改变，在光固化材料配方中很少

使用。

N-乙烯基吡咯烷酮（NVP）作为活性稀释剂具有优良的稀释性和溶解性，而且活性也很高。尤其与多官能丙烯酸酯稀释剂联用时更佳，其用量通常限于配方的10%~20%，超过此量会使活性和其他性能下降。N-乙烯基吡咯烷酮（NVP）单体价格较贵、气味强烈等限制了它的已用。尽管如此，它还是在耐磨涂料、展纹木器涂料以及装饰塑料的印刷油墨和涂料方面得到应用。加入NVP可使所形成的干膜的柔顺性增加，并能提高附着力。但NVP单元的亲水性会导致耐水性变差。在水溶性或水分散性辐射固化体系中也可采用NVP。

$$CH{=}CH_2\text{-N(吡咯烷酮环, C=O)} \tag{6.4-31}$$

（2）单官能团（甲基）丙烯酸酯

单官能（甲基）丙烯酸酯品种很多，制备相对容易，通常是（甲基）丙烯酸和相应的单元醇酯化反应得到。按照单元醇的种类的不同，单官能（甲基）丙烯酸酯分为直链烷基、支链烷基、环状基团和极性取代基团等几种类型。短直链烷基酯［如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯］挥发性、气味都太大，固化活性也很低；长链烷基（甲基）丙烯酸酯挥发性较低，但是还是有一定的气味，固化涂层很柔软。支化单体丙烯酸2-乙基己酯，由于具有增塑作用且挥发性较低，故被应用于某些方面。然而，其浓烈的刺鼻味又限制了它的实用性。它主要用于地板涂料和黏合剂方面。

链上有极性基团取代的（甲基）丙烯酸酯，如丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)，它们的挥发性小得多，同时由于极性基团的作用，光固化速率一般比非极性的单体要快得多。但黏度提高，稀释性能下降，特别是由于含有极性基团（羟基），这些单体很容易被皮肤吸收，引起对皮肤的强烈刺激作用，引起皮肤红肿等毒性公害。用甲基丙烯酸酯代替丙烯酸酯，虽能保持某些优点，但对固化速率有损害。就是因为这个原因，甲基丙烯酸酯未能广泛应用于涂料和油墨领域。

使丙烯酸官能团接上环状基团是改变丙烯酸酯特性的另一途径。这样产生的涂膜 T_g 高（硬度高），单体的挥发性低和固化收缩率减小。异冰片基丙烯酸酯（IBOA）［式（6.4-32)］是带有双环状异冰片基的单体，其挥发性较低，毒性较小，不易燃（闪点高于100℃）。IBOA的固化收缩率很低，黏附力好。另外，含IBOA的固化涂层具有良好的柔韧性和出色的耐水性。IBOA的不足之处是其带有轻微的异味，可能会引起个别使用者的不适。另一实例是Rohm和Haas生产的丙烯酸二环戊基氧乙酯(QM672)。据称它挥发性低，气味轻微而且收缩性小，故属有前途的产品。

$$\text{(异冰片基: } H_3C, CH_3, H_3C\text{)}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH{=}CH_2 \tag{6.4-32}$$

对于带有长的烷烃链（10个碳以上）的单体，它们的挥发性极低，气味小，闪点都在100℃以上。加入这些稀释剂能增加涂膜的柔韧性，这得益于长烃链的内增塑作用。同时，这些稀释剂固化收缩率低、附着力好，所得涂膜耐水性优良。不足之处是固化速率较慢。

（甲基）丙烯酸长链酯类通常用于印刷上光油、木器涂料、塑料涂料以及胶黏剂。

2.2.2 双官能团（甲基）丙烯酸酯

双官能团（甲基）丙烯酸酯含有两个可以光固化反应的（甲基）丙烯酸酯官能团，是由（甲基）丙烯酸和二元醇反应得到的。常见的二元醇有乙二醇，一缩二乙二醇，二缩三乙二醇，三缩四乙二醇，聚乙二醇，1,4-丁二醇,新戊二醇,1,6-己二醇，二缩三丙二醇和Dianol（Akzo)。其中有许多发现有毒性现已被淘汰。多缩乙二醇二丙烯酸酯就是一例。它们不是对皮肤的刺激太大，就是长期动物喂养研究结果对其安全性产生怀疑。双官能丙烯酸酯领域的大部分开发工作都致力于开发对皮肤刺激性小、不过敏和无长期危害性的材料。二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)和1,6-己二醇双丙烯酸酯(HDDA)是各项综合性能优良的例子。

由于双官能团（甲基）丙烯酸酯的固化速率比单官能团（甲基）丙烯酸酯的快，成膜交联密度增加，同时仍保持良好的稀释性。另外，随着官能团的增加，相对分子质量增大，因而其挥发性较小，气味较低。双官能团（甲基）丙烯酸酯类单体广泛应用于光固化涂料及油墨的配制。一般地，甲基丙烯酸酯比相应的丙烯酸酯的光固化活性低，所以对于双官能团丙烯酸酯比对应的双官能团甲基丙烯酸酯应用得普遍。以下介绍工业上广泛使用的双官能团单体。

1）1,6-己二醇双丙烯酸酯（HDDA）　1,6-己二醇双丙烯酸酯（HDDA）是一种低黏度的、稀释能力极强的双官能团活性稀释剂，由于HDDA的主体是直碳链，因此它是现有双官能丙烯酸酯中能提供柔软性、附着力、活性和韧性等最佳综合性能的单体。1,6-己二醇双丙烯酸酯（HDDA）对皮肤没有过敏反应，它的口服毒性低而长期动物喂养研究的结果良好。该活性稀释剂被大量应用于木器涂料地板涂料、纸板涂料以及涂饰柔性卷筒印刷用纸的许多配方。

1,6-己二醇双甲基丙烯酸酯(HDDMA)由于在反应官能团上带有甲基，因而反应速率较慢，但气味比HDDA轻，固化膜的硬度较高，其余性质与HDDA相似。HDDMA产品较少见。

2）三缩丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)　三缩丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)黏度比较低，对大部分丙烯酸酯化的预聚体都有良好的溶解能力，且光固化活性较强，分子中含有醚键，固化膜有一定柔性，更重要的是，三缩丙二醇双丙烯酸酯（TPGDA）的毒性很低，价格较低，国内外多家光固化原料生产单位都有供应，是光固化配方工程师确定配方的首选单体，广泛应用于涂料、油墨及胶黏剂中。

3）二缩/三缩乙二醇双（甲基）丙烯酸酯　二缩乙二醇双丙烯酸酯（DEGDA）是一种高沸点、低蒸汽压的活性稀释剂。二缩乙二醇双甲基丙烯酸酯（DEGDMA）与DEGDA相类似，但具有较低的皮肤刺激性和较高的固化膜硬度。三缩乙二醇双（甲基）丙烯酸酯的分子中间多了一个乙氧基，增加了柔性，具有良好的溶解性和较高的极性。这种稀释剂适合于要求具有良好的黏着力和柔顺性的低黏度涂料使用，它在金属装饰、纸板涂料以及乙烯类地板涂料方面得到应用。但是，最近的动物喂养研究表明它是可疑的致癌剂。

4）双酚A二丙烯酸酯（DDA）　这种稀释剂气味低、刺激小而固化快，它是附着力强、耐划痕和耐磨性佳的优异成膜物质，它应用于金属装饰和纸板涂料两方面的胶版印刷油墨，也应用于各种不同的涂料配方。

如果在双酚A二丙烯酸酯(DDA)的双酚A单元与丙烯酸酯基之间插入乙氧基，得到乙氧化双酚A双丙烯酸酯，其黏度随着乙氧基的数目增加而下降。另外，乙氧基增加，固化膜的柔韧性与亲水性均会增大。这类活性稀释剂可用于光固化涂料、胶黏剂、光固化凹版及柔版印刷油墨等。

5）聚乙二醇双丙烯酸酯　聚乙二醇双丙烯酸酯(PEGDA)是由丙烯酸和低分子量的聚乙二醇反应制备而得，

聚乙二醇一般采用分子量为200、400、600的品种，它是一种低黏度活性稀释剂，能形成柔软膜，具有中等的抗拉强度和断裂伸长率，有较佳的耐有机溶剂性和耐沾色性，可用于制造光固化柔性基材、感光树脂印刷版和塑料地板光固化涂料、光固化水性涂料等。

6）其他双丙烯酸酯 其他双丙烯酸酯的实例包括新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)和1,4－丁二醇二丙烯酸酯(BDDA)等。因为两者均有毒性和刺激性，故它们在欧洲和美国的用量正在减少。

2.2.3 多官能团（甲基）丙烯酸酯

这类活性稀释剂含有3个或3个以上的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯光固化活性基团。由于官能团含量增加，这些活性稀释剂挥发性低、黏度较大，稀释效果较差。通常具有极快的光固化速率和光交联密度。固化产物硬度高，耐磨性提高，脆性也大。由于固化收缩率很大，往往不利于和底材的黏附，通常是将多官能团（甲基）丙烯酸酯和双官能团单体、单官能团单体搭配使用。对于油墨、有色涂料，多官能团（甲基）丙烯酸酯的使用格外重要，因为这些体系往往要求更高的光固化活性。

1）三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯 正如三缩丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)是双官能团的稀释剂的典型代表一样，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)是三官能团活性稀释剂的典型代表。三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)是一种典型的三官能团活性稀释剂，其黏度比单官能团和双官能团的稀释剂大，具有中等到良好的溶解能力。作为多官能团活性稀释剂，TMPTA可提供高固化速率和高交联密度，形成具有优良耐溶剂性、坚硬耐刮而偏脆的干膜。此外，TMPTA具有较大的皮肤刺激性。三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)供罩光清漆和印刷油墨使用，常以很少的用量促进固化速率。除油墨和表面涂料领域之外，它还供许多高档次的领域应用。例如，它用于电线和电缆的涂料以及聚合物混凝土。

三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（TMPTMA）的皮肤刺激性较低，这是甲基丙烯酸酯单体通常具有的优点（相对于丙烯酸酯单体而言），但其固化活性相对较低。TMPTMA的固化膜比TMPTA更硬，其黏度明显低于TMPTA，并有优良的溶解性能，常用于光固化阻焊油墨等电子化学品。

2）季戊四醇三丙烯酸酯（PETA） 季戊四醇三丙烯酸酯（PETA）的黏度比其他多官能团单体高得多，在室温下呈蜡状，溶解性能较差，光固化活性极其活泼，能产生高交联密度的固化涂层。在体系中加入很少就能显著提高固化速率，它还能提高光泽度、硬度、耐磨性和耐化学性。季戊四醇三丙烯酸酯（PETA）分子中含有羟基，有助于改善黏附性能。另外因为存在残留羟基使单体产生亲水特性而渗入皮肤的关系，因此具有强烈的皮肤刺激性，被怀疑具有致癌性，因而限制其使用。PETA已被应用于供平版印刷和湿法胶印用的装饰性涂料。

3）季戊四醇四丙烯酸酯（PETTA） 由于分子内含4个光固化活性基团，季戊四醇四丙烯酸酯（PETTA）具有很高的反应活性，交联密度也高，能使涂层非常坚硬，但也很脆。其黏度比三官能团的PETA高，室温下季戊四醇四丙烯酸酯是结晶的固体。通常在商品中都混有PETA。季戊四醇四丙烯酸酯对皮肤有一定的刺激性。PETTA固化膜的高交联度使其具有优越的耐刮性和抗化学性，通常应用于光固化油墨和表面涂层产品。

4）双季戊四醇五/六丙烯酸酯 双季戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)是双季戊四醇和丙烯酸反应不完全的产物，双季戊四醇五丙烯酸酯（DPEPA）是一种高黏度单体，气味及皮肤刺激性极低。由于其分子中的活性基团达到5个，因此具有极高的反应活性。同样，DPEPA固化膜的高交联度使其具有非常高的耐刮性和抗化学品性，分子中所含的一个羟基有利于增加其润湿性。

双季戊四醇六丙烯酸酯（DPHA）的官能团则达到6个。与DPEPA相比，固化反应更快，成膜硬度更高。与DPEPA不同的是，DPHA的分子中没有羟基。

5）二缩三羟甲基丙烷四丙烯酸酯 作为高官能度的单体，二缩三羟甲基丙烷四丙烯酸酯（DTEMPTTA）反应活性很高，能提供高交联度，其固化膜非常硬，富有弹性而不发脆，耐刮性及耐化学性优良。

2.2.4 活性稀释剂的选择

活性稀释剂是光固化材料的重要组分之一，它能够调节体系的黏度，提高固化速率，调节和改善固化涂膜的物理力学性能。由于活性稀释剂通常分子量较低，因此活性稀释剂的自身的性质如挥发性、闪点、气味、毒理性质，也必须加以考虑。

活性稀释剂的选择要把单体的特性和应用要求联系起来。而且每一种活性稀释剂都有有利和不利的因素，例如当选用诸如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（TMPTMA）之类的多官能团单体而获得高的固化速率时，将会发现所得固化涂层变得脆硬而胶黏剂的黏附性能变差了；或者当为了减小固化收缩以增加黏附性而采用单官能团的单体时，固化速率却变慢了。在实际选择单体时，要根据配方和使用要求综合考虑，就是要尽可能兼顾各方面的要求，平衡各种因素，巧妙搭配使用各种单体，获得最佳效果。要合理选择活性稀释剂，首先必须对各种单体特性及其影响因素有较充分的认识。下面介绍在实际应用中活性稀释剂的选择所要考虑的一些因素。

1）单体黏度、稀释性和溶解性 单体的稀释性是单体的很重要的功能。在工业上，单体的价格一般高于预聚物的价格，而且单体用量过多，固化涂膜的综合性能不理想，配方要求尽量减少活性稀释剂的用量，因此要求单体具有好的稀释性。稀释性与单体自身的黏度相关联，即低黏度的单体通常其稀释性较好，大体上，单官能团的单体黏度较低，稀释性较强；而多官能团的单体黏度较高，稀释性较差。大多数单体原料的产品规格中都标明黏度数据，所以在实际应用中通常用黏度值评估单体的稀释性，但这一关系不是完全对应的。同一单体的稀释性往往对不同的体系有较大的差别，在设计配方时往往要绘制单体的稀释曲线，体系的黏度随着稀释剂含量增加而下降，如果黏度下降速率快则意味着稀释性更好。单体的溶解性，包括对光引发剂的溶解能力以及与体系其他组分的相互溶解性。

2）光固化反应活性 活性稀释剂的加入在降低体系的黏度的同时还会显著增大固化反应的速率。黏度的降低将增加活性基团的迁移能力，从而使基团参加反应的机会增大。而更主要的原因是，活性稀释剂的相对分子质量通常要明显小于低聚物的相对分子质量，所以活性稀释剂的加入使体系中反应性双键的浓度显著增加，从而增大反应速率。各种活性稀释剂中，（甲基）丙烯酸酯类单体的光反应活性最高，而其中丙烯酸酯类单体的活性高于甲基丙烯酸酯类单体。这是因为后者双键上的甲基的电子效应及位阻导致其活性下降。但丙烯酸酯单体的气味及刺激性相对较大，当对这方面的要求较高时，可选用相应的甲基丙烯酸酯品种。

一般来说，单体的固化速率随官能度的增加而加快。三官能度的丙烯酸酯单体的光固化速率明显高于二官能度丙烯酸酯单体，二官能度丙烯酸酯单体又高于单官能度丙烯酸酯单体。单丙烯酸酯单体虽然光聚合速率较低，但所得聚合物常常较软，玻璃化温度较低，只要给予足够长的辐照时间，其最终聚合转化率往往可以达到80%～90%以上。多官能团丙烯酸酯单体可以在聚合初期较低的转化率下发生交联，出



现凝胶效应，黏度陡增，一方面有助于克服氧阻聚；另一方面，体系产生自加速。因此，多丙烯酸酯单体光聚合速率一般比较高，但因为存在高度交联，该体系可能在不太高的转化率下发生“玻璃固化”，反应性基团的运动受限制，最终反应性基团的残留率可能较高，不过相对于单官能团丙烯酸酯单体，固化后游离单体浓度不会很高，理论上每个三官能团单体只要有一个官能团参与聚合，就能使单体固定在膜层中不被萃取。

升高温度可以促进最终转化率提高，升温效应对高官能度单体尤为显著。该现象理论解释为一方面温度升高，反应分子能量增加，活化能降低，反应加速；另一方面，在较高温度下，聚合物分子链端、参与未反应基团及游离单体有更高的能量，可以在更高的交联度下运动碰撞，进一步提高聚合反应转化率。大多数光固化涂料配方使用两种或两种以上的活性稀释剂，以平衡固化速率与转化率、硬度与柔顺性等性能。例如，使用 TMPTA 作活性稀释剂时，常与 TPGDA 并用。近几年市场推出的乙氧基化高官能度丙烯酸酯，兼有高反应活性和高转化率的特点，固化产物的柔顺性也大大提高，因而被列为第二代活性稀释剂。

而含有甲氧端基、氨基甲酸酯、环碳酸酯的（甲基）丙烯酸酯作为第三代活性稀释剂，能够更好地兼顾反应活性、稀释性、涂膜性能等因素，是一种很有前途的活性稀释剂。

3）聚合收缩率　自由基辐射固化体系在固化时通常都伴随着体积的收缩。这是由于固化过程中双键和范德瓦尔斯力转化成单键，导致总体上原子之间的距离缩短，而且光固化速率通常很快，体积收缩可能非常严重（使用某些单体可能大于 20%）。多数使用场合下，收缩都是一个不利因素。在金属、玻璃、塑料等基材上涂布固化时，收缩导致黏附性变差。而对于软基材上的应用，如纸品、塑料薄膜的涂布，固化时的收缩将导致基材卷皱，在三维激光成形技术中，固化收缩将导致制作的零件尺寸精度变差。

传统的热固化通常较慢，固化过程中产生的应力可以有足够的时间消除，因而黏附性较好。辐射固化的速率远比热固化快，固化时产生的应力来不及释放，影响其黏附性能。因此，为了提高涂层的黏附性，必须选择具有低收缩性的单体作为稀释剂。

对于（甲基）丙烯酸酯单体来说，官能度越高，参与固化反应的双键就越多，收缩性就越大。对于含有环状结构（芳环或脂肪环）或者庞大侧基的活性稀释剂，固化收缩率通常较低，如乙烯基吡啶（NVP）和丙烯酸异冰片酯的体积收缩率就较低。在辐射固化黏合剂配方中，往往采用单官能团的单体作为活性稀释剂以调节黏度。

4）交联密度和硬度　光固化材料的硬度和柔顺性与聚合物的玻璃化转变温度密切相关，往往还会影响到材料对底材的附着力。光固化交联的密度也对材料的硬度、脆性和耐溶剂性有影响，需要根据用途合理选择活性稀释剂，如对于光固化的黏合剂，往往选用官能度低、固化产物玻璃化温度低的单体，有利于附着力的提高；而对于表面耐磨涂层，多选用固化产物玻璃化温度高、交联密度高的稀释剂。

5）毒性、刺激性及气味　各种单体因其化学结构不同，其毒性、刺激性及气味存在差异。原则上应优先选用低毒性、低刺激性、无不良气味的单体为活性稀释剂。但实际应用中还牵涉到其他问题，如单体的价格。早年的光固化木器涂料，广泛采用了苯乙烯作为活性稀释剂，主要原因之一是其价格低廉。苯乙烯的挥发性较高，毒性较大，随着环保意识的加强以及新一代单体的发展，现已基本上不采用其作为辐射固化体系的活性稀释剂。

毒性与刺激性并不等同，前者是对人体官能的伤害甚至致命，后者通常只是对皮肤、眼睛等敏感部位引起不适，但一般不会造成伤害。苯乙烯蒸气对人体有毒害性，但通常不会引起皮肤过敏或眼睛不适。而丙烯酸酯主要是容易引起皮肤过敏及刺激眼睛，单体的毒性、刺激性及气味往往是通过其蒸气发生作用的（皮肤接触引起过敏除外），因此，挥发性是影响这些特性的关键因素。

高毒性、高刺激性或高气味的单体，其挥发性通常较大。减小挥发性可以降低单体的毒性、刺激性及气味。例如乙氧基改性的 TMPTA，即 TMP（EO）TA，引入乙氧基后挥发性下降，因而刺激性减小。

甲基丙烯酸酯的刺激性比丙烯酸酯低，但前者反应活性低于后者。当对刺激性要求较低而对固化速率要求较高时，可以考虑使用丙烯酸酯作活性稀释剂。反之，对于对刺激性要求严格的场合，则使用甲基丙烯酸酯单体作活性稀释剂较合适。

2.3　低聚物

2.3.1　不饱和聚酯

不饱和聚酯溶解在苯乙烯得到的固化体系是一种主要的热固性聚合物，广泛用于玻璃钢、涂料、黏合剂等领域。不饱和聚酯体系也是最早用于辐射固化的树脂，主要用于木器涂料。虽然它们的许多性质都不及目前供应的其他体系，但其价格确实便宜。而固化速率慢，不够柔软以及使用低闪点的挥发性稀释剂（苯乙烯）等缺点抵消了它的价格优势。它们对某些用途仍很重要。

（1）不饱和聚酯的合成

不饱和聚酯一定是分子链中含有可反应C═C双键的直链状或支链状聚酯大分子，可以由二元醇（乙二醇、多缩乙二醇、丙二醇、多缩丙二醇、1,4－丁二醇等）和二元羧酸或酸酐反应缩聚而得，其中的二元羧酸必包含马来酸、马来酸酐、富马酸三者中至少一种，以赋予聚酯分子不饱和度。有代表性的不饱和聚酯以二元醇和二元酸（包括不饱和酸，例如，顺丁烯二酸酐或富马酸）混合物为基本原料。同时，不饱和二元羧酸（或酸酐）往往与饱和二元羧酸（或酸酐）并用，从而调节固化材料交联密度。饱和酸包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、丁二酸、己二酸、壬二酸及其可能的酸酐等。苯系二元羧酸可改善固化材料的硬度和附着力等性能。己二酸、壬二酸可增加树脂的柔性。直接使用酸酐和二醇反应可以减少水分的产生量，有利于缩聚，但最好加入酸性催化剂促进酯化。从原材料的来源看，苯酐、马来酸酐作为工业原材料比相应的羧酸更直接、经济。聚合反应一般先在常压下加热缩聚，通常使用氮气鼓泡，这样有利于带走反应生成的水，也可防止树脂长时间温度较高而颜色变深。单体基本都转化为相对分子质量稍大些的低聚物时，挥发性大大降低，此时可对体系抽真空，并提高反应温度，底物不会挥发损失，又可排除缩聚产生的水分，使缩聚反应进一步进行，形成相对分子质量足够大的不饱和聚酯。反应中途取样，检测酸值，至酸值降低至足够低时，即可停止加热，使聚合物冷却到 100～130℃加入苯乙烯得到聚酯成品，其含量通常为 60%～80%。若温度过高，切勿加入苯乙烯，以防苯乙烯发生放热自聚带来严重后果。

以1,2－丙二醇、邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐为原料制备的不饱和聚酯的典型配方如表 6.4-1 所示。

表 6.4-1　制备不饱和聚酯的典型配方

组　分	含　量
1,2－丙二醇	2.1 mol
邻苯二甲酸酐	1.0 mol
顺丁烯二酸酐	1.0 mol
阻聚剂	$(50\sim1\,000)\times10^{-6}$

由于反应物料的配比对聚酯相对分子质量大小有决定性影响，因而原材料的纯度和投料准确性很重要；反应温度程序控制及真空条件、反应时间等对相对分子质量、黏度等指标亦有很大影响。所幸，光固化所用的不饱和聚酯不要求很高的相对分子质量，通常有数千即可满足使用要求。三元醇（如甘油）或三元羧酸（如偏苯三酸）也可用以合成不饱和聚酯，但物料配比和反应进度控制非常关键，三官能度以上的单体参与聚合容易导致凝胶。

(2) 不饱和聚酯的影响因素

大部分不饱和聚酯，其不饱和性来自顺丁烯二酸酐。富马酸和衣康酸是可用的另一些不饱和酸。此外，可用的多元醇有好多种。

改变下述参量可从不饱和聚酯获得各种性质。

1) 顺丁烯二酸酐和其他酸的比例：在不饱和聚酯树脂中，不饱和双键是由顺丁烯二酸酐的双键提供，显然增加顺丁烯二酸酐的比例就增加了双键的含量，光固化的交联密度得到提高，固化涂膜就更坚硬，脆性增加，随着顺丁烯二酸酐用量的增加，光固化速率也会有一定的提高。

2) 芳香族饱和二元酸和脂肪族饱和二元酸的比例：芳香族饱和二元酸（邻苯二甲酸）的比例增加，固化速率不会改变，但涂膜的硬度增加、耐溶剂性提高；反之，脂肪族饱和二元酸（如丁二酸）比例增加，固化涂膜的柔性增加，有利于和底材的附着力。

3) 不饱和聚酯的分子量：光固化使用的不饱和聚酯的分子量一般要求较低，黏度较低便于稀释，但分子量的提高有利于光固化交联。

4) 二元醇和三元醇的比例（即支化量）：不饱和聚酯配方中加入三元醇（如丙三醇），产生支化，有利于分子量的提高，但合成中有发生凝胶的危险，故很少采用。

5) 多元醇羟基间的间隔，例如，像1,6－己二醇这样的长链脂肪二元醇 产生的聚酯比采用乙二醇时柔顺。而且，环状多元醇也会影响柔性和硬度。

6) 羧基的间隔特别是使用脂肪酸（如己二酸）时得到的聚酯会比使用顺丁烯二酸酐、富马酸或对苯二甲酸时柔顺。

用其他乙烯基单体或丙烯酸系单体，部分或全部取代苯乙烯。显然，更换苯乙烯也会产生较大影响。此外，无论采用过氧化物固化法，还是紫外光固化法，空气中的氧都会阻止许多种不饱和聚酯的表面固化。在聚酯溶液中加入少量石蜡，是一种克服氧效应的办法，随着固化过程的进行，石蜡浮上液面形成一层屏障。广泛采用的另一种办法是将烯丙基醚引入聚酯主链（例如，三羟甲基丙烷二烯丙基醚）。这样生成的聚酯不受空气阻聚。这种“气干型”产品显然要比常规不饱和聚酯贵得多。

(3) 不饱和聚酯的应用特点

不饱和聚酯体系的光固化速率较低，固化过程受氧阻聚干扰较为严重，常常出现表面不干爽等弊病。虽然可以通过在配方中加入限制相容性的石蜡得以改善，但是石蜡溶解浮于表面，涂膜光泽度往往受到影响，而且影响附着，用烯丙基醚改性的“气干型”不饱和聚酯体系，虽然可以克服表面氧阻聚问题，但成本太高。尽管如此，站在目前光固化技术的立场上，不饱和聚酯/苯乙烯体系的光固化速率已经太低，该体系常见的光固化生产线速度约为 3～30 m/min，而现在典型的丙烯酸酯体系的光固化生产线速度可高达 130 m/min 以上。不饱和聚酯/苯乙烯体系的缺陷还包括柔韧性低劣，耐黄变、耐老化性能差，配方性能调节灵活性较低，对大多数常见底材的附着力较差，在纸张、金属、塑料等底材上的应用受到限制；活性稀释剂选择余地小，配方中大量苯乙烯聚合时容易产生应力收缩，附着力降低。

不饱和聚酯涂料的最大市场是在木器装饰方面，例如，填料、腻子和面漆。这时，由于操作庞大的木制部件或刨花板部件的关系，生产线的速度较慢，这正符合不饱和聚酯/苯乙烯配方固化时间较长的要求。这种面涂层非常硬，非常韧，耐溶剂和耐热，但缺乏柔性。因为聚酯主干上有酯基，故耐化学品性也差。以不饱和聚酯涂装木器，常常涂布成厚膜，通常最厚达到每平方米 200～400 g，这样产生光泽丰满的装饰效果。

2.3.2 环氧丙烯酸酯

环氧丙烯酸酯由环氧树脂的环氧基与丙烯酸或甲基丙烯酸酯化反应而成，但甲基丙烯酸酯化的树脂光固化速率不如丙烯酸的酯化产物，所以很少采用。环氧丙烯酸酯是目前国内外光固化产业内消耗量最大的一类光固化低聚物。根据结构类型，可将环氧丙烯酸酯分成四种：双酚 A 缩水甘油醚类环氧树脂的丙烯酸酯；线形酚醛环氧的丙烯酸酯；环氧化油（如豆油或亚麻子油）的丙烯酸酯；改性环氧丙烯酸酯。其中双酚 A 环氧丙烯酸酯的应用广泛，用量最大。

(1) 双酚 A 环氧丙烯酸酯

双酚 A 环氧丙烯酸树脂由双酚 A 环氧树脂和丙烯酸（或甲基丙烯酸）反应而得，双酚 A 型环氧树脂来自双酚 A 与环氧氯丙烷在氢氧化钠作用下的缩合，控制物料配比和反应条件，可得液体的低分子量到固体的高分子量的双酚 A 环氧树脂。各种类型的双酚 A 环氧树脂都可以被丙烯酸（或甲基丙烯酸）酯化得到对应的双酚 A 环氧丙烯酸酯。这类环氧丙烯酸酯目前得到大量应用，加工黏度是其主要的局限性，对高分子量的树脂，就必须加稀释剂。若是活性稀释剂（如丙烯酸系单体），则会存在额外的潜在的凝胶化风险。

商品化双酚 A 环氧树脂的聚合度 n 值可以为 0～20，但作为光固化树脂的前体，应具有足够高的环氧基含量和较低的黏度，故大多数情况下采用聚合度 n 近于零的环氧树脂，其中以双酚 A 二缩水甘油醚为主，还含有少量聚合度 n 为 1 和 2 的缩聚物。少数情况下需要获得相对分子质量较高的环氧丙烯酸树脂，则可以使用聚合度较大的双酚 A 环氧树脂，但平均值一般不宜超过 4，否则黏度太高，操作困难，反应基团含量过低，转换为丙烯酸酯后光反应活性太低。双酚 A 的品质对产物质量影响非常关键，一般尽可能选择环氧值高、黏度低、色浅的原材料。

双酚 A 环氧丙烯酸酯的典型配方如表 6.4-2 所示。

表 6.4-2 制备双酚 A 环氧丙烯酸酯的典型配方

组 分	比 例
环氧树脂	1～1.05 mol
丙烯酸	1.0 mol
阻聚剂	100×10^{-6}～1%（质量分数）
催化剂	0.1%～2%（质量分数）
稀释剂	按需要而定

制备双酚 A 环氧丙烯酸酯的方法如下：反应器内装入环氧树脂、阻聚剂、催化剂和稀释剂（如需要）开始通入空气或氮气泡。加热到 80℃，然后加入酸，取样检测酸值，跟踪反应进度，保温于 90～130℃之间，直到酸值较低（一般低于 5 mg KOH/g），停止反应，冷却，如需要再补加稀释剂。反应温度较低，进度较慢，反应时间长，但不容易发生丙烯酸（酯）热聚合，较为安全；升高温度，反应加快，但



发生爆聚的危险性增加，故权衡采取先低温、后高温的工艺。通常，第一阶段反应要在较低温度下进行相当长的时间（约2~5 h），以便减少凝胶化的风险。待酸值充分降低时便可升温，以加快酯化速率，缩短反应时间。

制备双酚A环氧丙烯酸酯过程中必须加入适量的阻聚剂，用于防止加热过程中双键的聚合，常用阻聚剂包括对苯二酚、对甲氧基苯酚、2,5－二甲基对苯二酚、1,4－萘二酚及其相应的醌等等，二酚阻聚剂反应较快，易形成有色产物，影响产品色度，对甲氧基苯酚阻聚效果好，应用较为普遍。

催化剂的选择一定要考虑那些酸与环氧间在90~110℃反应有效的催化剂，催化剂类型可归纳成以下几种：①无机的碱性盐（例如，碳酸钠）；②有机金属盐（例如，癸酸锂、癸酸锆和癸酸锡）；③碱性有机化合物（例如叔胺、磷化氢类等）。一般，碱性物质催化加成反应（即酸和环氧的反应），而有机金属化合物既促进加成反应又促进缩合（即酸和醇）酯化反应。然而，目前还不可能预言特定催化剂或混合催化剂的选择性。催化剂不宜用强酸、强碱，以避免无谓的副反应，可用的催化剂一般为叔胺、吡啶衍生物、季铵盐、路易斯酸等，例如三乙胺、*N*,*N*－二甲基苄胺、2－甲基吡啶、四正丁基溴化铵、苄基三甲基氯化铵、三苯基膦、三苯基锑、三苯基胂、乙酰丙酮铬（Ⅲ）有机金属络合物等。催化剂的活性各不相同，对反应时间、终点平衡酸值、产物黏度、色度、产物储存稳定性等指标影响不同。三乙胺催化剂的用量最好凭经验通过探索而确定，但一般为1%~2%左右，混合催化剂比单一催化剂更有效，因为有某种协同效应。三乙胺廉价易得，可按反应物质量的1%左右使用。它的催化活性相对较低，产物黏度较高，稳定储存时间不长；季铵盐催化活性稍强，产物黏度略低于叔胺催化结果，成本偏高。

为确保环氧基团转化完全，丙烯酸保持适当过量，一般计算量不超过5%，体系中残余环氧基在长时间受热状态下，或在室温储存过程中，由于催化剂作用，很可能导致残余环氧聚合，黏度剧增，直至产生凝胶变质。

双酚A型环氧丙烯酸酯分子结构中含芳环和侧位羟基，芳环结构还赋予树脂较高的刚性、抗拉强度及热稳定性。羟基使树脂对颜料润湿性显著提高，对提高附着力有利，双酚A环氧丙烯酸酯的主要特点包括：光固化反应速率很快，固化后硬度和抗拉强度大、膜层光泽度高，耐化学品性优异。其缺点是固化膜柔性不足，脆性大；环氧丙烯酸酯的羟基及其他极性基团，使环氧丙烯酸酯容易发生乳化，因此限制了在胶印油墨中的使用。总体而言，环氧丙烯酸酯预聚物具有广泛性，能广泛应用于各种不同的辐射固化涂料，例如，纸张涂料、纸卡套印清漆、木材涂料、真空喷涂金属底漆与金属涂料及油墨、彩色标记油墨、苯胺印刷油墨、平版印刷油墨、阻焊油墨和印刷线路油墨等。

（2）酚醛环氧丙烯酸酯

酚醛环氧丙烯酸酯由酚醛环氧树脂和丙烯酸酯化反应而成。酚醛环氧酯是由苯酚（或邻甲酚）与甲醛先发生缩聚反应制得线形低聚合度酚醛树脂，再与环氧氯丙烷反应，得到的相应环氧化物。酚醛环氧树脂聚合度一般为3~7，市场上有若干型号，主要有液态型（低聚合度、低软化点）和固态型（高聚合度、高软化点约70~80℃）。

从酚醛环氧丙烯酸酯的结构可以看出，树脂的分子中不饱和双键往往多于两个，因此官能度很大，且苯环密度较高，决定了它具有光固化发应速率很快、交联密度高的特点，其固化膜硬度高，有优良的耐热性、耐溶剂性和耐候性。其适用范围与双酚A环氧丙烯酸酯相似，但酚醛环氧丙烯酸酯的黏度大，价格也较高，产量低，应用并不普遍，仅限于某些特种用途。例如，常常是作为电子工业印刷线路板阻焊材料等电器件的涂料和油墨用低聚物的首选原材料。

（3）环氧化油丙烯酸酯

大豆油、亚麻子油等很多干性油含大量C═C不饱和双键，在过氧化物作用下转变为环氧基，成为环氧化的油。这种环氧化油，能很容易地在类似于制造环氧丙烯酸酯的条件下被丙烯酸酯化。环氧化的油可能含有少量的过氧化合物，在环氧化油丙烯酸酯制备过程中对反应影响严重，容易造成树脂凝胶化，所以在丙烯酸引入之前务必把痕量残存的过氧化物全部除净。通常，丙烯酸酯化的油黏度很低（20~30 Pa·s），能以无溶剂法制备。

环氧化油丙烯酸酯有良好的柔性和流平性，尤其突出的是对颜料有很好的润湿分散能力，价格便宜，对很多底材具有很好的附着力，对皮肤刺激性小，但树脂光反应活性不及双酚A环氧丙烯酸酯，固化膜的力学性能等不佳，一般用作辅助性树脂和其他反应活性较高的树脂配合使用，适合配制油墨及纸板清漆、木器清漆等的制造。

（4）改性的环氧丙烯酸酯

环氧丙烯酸酯综合性能优越，应用广泛，但也存在某些缺点，如黏度较高，极性较大，容易乳化，对极性底材附着不好。通过环氧丙烯酸酯制备时的配方调节，或者对羟基改性，可以突出树脂某方面的性能优势。

1）酸及酸酐改性环氧丙烯酸酯　这是改性的环氧丙烯酸酯最普遍的改性方式。用酸或酸酐与环氧丙烯酸酯的侧羟基作用，在树脂上引入羧基，即羧基化作用。羧基含量低时，可提高对金属底材附着力；酸酐接枝量高时，树脂碱溶性较强，是配制光成像、碱水显影产品的主要主体树脂，也可以用来制备碱溶性光固化涂料，通过配方调控，使涂层形成低交联度固化膜，必要时，可用碱水溶液将涂层洗脱，该涂层起临时保护作用。另一种是用酸酐对环氧树脂扩链，增大相对分子质量，再行丙烯酸酯化，酸酐进入预聚物分子主链，提高低聚物的光反应活性，降低固化收缩率，也有助于提高固化产品的热变形温度，长链酸酐（例如己二酸酐）改性的树脂在柔性方面也将得到改善。酸酐接枝改性的树脂主要为获得侧链极性基团。常用多元羧酸酐包括丁二酸酐、己二酸酐、马来酸酐、丁二酸酐、四氢苯酐、六氢苯酐、偏苯三酸酐等。

2）胺改性环氧丙烯酸酯　众所周知，有机胺是环氧树脂的热交联固化剂，伯胺和仲胺可以直接打开环氧环，成为交联环氧聚合物结构中的一部分，叔胺则只是催化开环，本身没有键连到交联聚合分子上，反应活性低于前两种胺（结构相似相比）。在加入丙烯酸之前，先将环氧树脂与少量脂肪族伯胺或仲胺加热反应，环氧分子之间部分缩合，树脂相对分子质量增加，但仍留有大部分环氧基，再与丙烯酸酯化，即得所谓胺改性环氧丙烯酸酯。胺改性环氧丙烯酸酯的主要目的是为了在反应过程中适度增加相对分子质量，以利于提高树脂的反应活性，减小固化收缩率，改善附着力等性能。但由于相对分子质量增加，树脂黏度势必增大，给配方调制带来不便。

胺改性的另一重要含义为在树脂上引入季铵基团，带电核基团可使树脂对灰尘微粒的润湿性增强，有利于获得高光泽度固化表面，减少表面固化缺陷；同时对放电处理过的底材附着力改善。其合成方法为：先将环氧树脂与欠量的丙烯酸正常反应，待丙烯酸转化完全，尚有少量环氧基残余，加入计算量的叔胺和酸，将残余环氧基 转变为季铵基团。

胺改性环氧丙烯酸酯的最主要特点在于对颜料有比较出色的润湿效果以及固化速率提高；其次为固化膜附着力增加，韧性增强，因而在丝印、平印及柔印油墨上有重要应用价值。



3）长链脂肪酸改性环氧丙烯酸酯 利用蓖麻酸、油酸、亚油酸等天然长链脂肪酸对环氧基反应，引入柔性长链，改善柔韧性，同时树脂对颜、填料的润湿性也可能得以改善。

总之环氧丙烯酸酯的改性方法较多，改性相对容易，经常出现一些新的品种，满足多样化的要求。其他的方法有：在环氧丙烯酸酯中引入含磷、硅化合物改善和底材的附着力；通过卤代反应，引入含氯、溴基团，提高树脂的折射率，赋予材料阻燃的特性。

2.3.3 聚氨酯丙烯酸酯

聚氨酯丙烯酸酯又称作丙烯酸氨基甲酸酯，是另一类比较重要的光固化低聚物。其光固化产品具有优异的综合性能，应用广泛程度仅次于环氧丙烯酸酯。在光固化涂料、油墨、胶黏剂等领域有着广泛应用。聚氨酯丙烯酸酯由于其组成与结构可设计性强，容易制备具有不同性能（如柔软性、硬度、耐受性等）的光固化低聚物，满足各种用途的要求。

（1）聚氨酯丙烯酸酯树脂合成用原材料

聚氨酯丙烯酸酯一般是由异氰酸根和（甲基）丙烯酸系单体的羟基反应而成。合成聚氨酯丙烯酸酯的原材料包括多异氰酸酯（常为二异氰酸酯）、长链多元醇，（甲基）丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯是常用的单体。

1）多异氰酸酯 工业上可以得到的多异氰酸酯种类较多，包括芳香族和脂肪族多异氰酸酯两大类，考虑反应性、价格及所形成树脂的性能等因素，用来合成光固化聚氨酯丙烯酸的多异氰酸酯主要包括甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）、六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、4,4'－二环己基甲烷二异氰酸酯（又称氢化二苯基甲烷二异氰酸酯）等。其中，TDI和MDI都含芳香基团，而HDI、HMDI和IPDI都为脂肪族二异氰酸酯。

TDI是最为广泛使用的二异氰酸酯之一，价格相对较低，所形成的固化聚氨酯硬度高、耐化学腐蚀性能优良，耐磨性较好，其他力学性能如弹性、延展性、冲击性能等一般。TDI的主要缺陷为聚合物耐黄变性能较差，因为氮原子直接与芳环连接，光老化过程易形成有色结构，故一般不适合室外使用。MDI也属于芳香族的二异氰酸酯，形成的聚氨酯主要特点为硬度高、耐化学腐蚀性好，但柔顺性较差，同样存在老化黄变问题，突出特点为毒性较低。

脂肪族的HDI因分子中存在柔软的脂肪族长链，所合成聚氨酯具有较高的柔韧性。IPDI为脂环族二异氰酸酯，脂环结构赋予聚氨酯良好的硬度和柔顺性，所形成的聚氨酯具有优异的力学性能和光稳定性，不易发黄，是综合性能较均衡的二异氰酸酯，缺点是价格较高，应用受到限制。

2）多元醇 用于合成聚氨酯低聚物的长链多元醇主要可分为聚醚多元醇、聚酯多元醇两大类。聚醚多元醇、聚酯多元醇一般为二元醇，也有少量一元醇和三元醇。聚醚二元醇包括聚乙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物、聚（1,4－丁二醇）。聚酯二元醇是由制备聚酯的配方设计时，保持多元醇过量，得到端羟基的多元醇。聚酯二元醇制备的聚氨酯在力学性能方面相较聚醚二元醇聚氨酯在硬度、抗拉强度、模量、耐溶剂性等指标均较强。

用于合成聚氨酯丙烯酸酯的聚醚二元醇和聚酯二元醇相对分子质量通常为数百至数千即可，聚酯二元醇黏度较聚醚二元醇高，聚酯二元醇的耐碱性、耐水解等性能比聚醚二元醇差，因此用聚酯二元醇制备的聚氨酯涂料不适合于碱性底材，例如水泥基材、陶瓷等。

3）羟基官能化丙烯酸酯 聚氨酯丙烯酸酯中可聚合丙烯酰氧基常常存在于聚氨酯预聚物的链端，通过羟基官能化丙烯酸酯单体和NCO基团反应引入丙烯酰氧基。合适的羟基官能化丙烯酸酯包括甲基丙烯酸－β－羟乙酯（HEMA）、丙烯酸－β－羟乙酯（HEA）、甲基丙烯酸－β－羟丙酯（HPMA）、丙烯酸－β－羟丙酯（HPA）、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯（TMPDA）、季戊四醇三丙烯酸酯（PETRA）等结构，后两者用得较少。

（2）聚氨酯丙烯酸酯的合成

聚氨酯的合成反应主要是NCO基团与羟基的反应形成氨酯键，或称氨基甲酸酯结构。异氰酸酯基团与醇羟基的反应活性与多异氰酸酯结构有很大关系，一般来说，NCO基团直接与芳环相连时，反应活性较高，脂肪族异氰酸酯反应活性较低。空间位阻对反应也有影响，NCO基团临近的基团都有可能妨碍它与羟基的反应，IPDI连在亚甲基上的NCO基团反应活性大大高于连在次甲基上的NCO基团，反应速率差距可达5～12倍，升高反应温度可以缩小两种NCO基团的活性差距。二元醇的空间位阻也很重要，伯羟基反应活性最高，叔羟基活性最低，某些含叔羟基的醚类甚至可以用作合成聚氨酯的稀释溶剂，基本无法与伯醇羟基竞争反应。

异氰酸酯活性很高，有多种副反应可能发生。和水反应形成氨基化合物，氨基化合物进一步反应形成缩脲；NCO在高温下还可能和氨基甲酸酯反应，形成交联结构。因此，聚氨酯合成体系中的水分应尽量除净。反应环境对支化影响更显著，碱性反应条件能促进氨酯键形成，同时也大幅度促进支化反应，极易导致黏度陡增，凝胶报废可能性很大，故一般聚氨酯预聚物合成反应避免碱性条件。

反应原材料中一般含有微量水分，尤其是聚乙二醇，本身就容易吸潮，含有较多水分。微量的水分与NCO反应后立即生成胺，可继续与异氰酸酯作用，形成缩脲结构。聚合物中过多的脲基结构将导致材料氢键过多，膜层脆性增加，防水性也下降。N—H基团和NCO可以发生支化反应导致聚氨酯预聚物黏度上升，甚至凝胶报废。NCO水解产生的脲基和NCO基团反应活泼，支化凝胶可能性增大。酸性条件下，NCO基团与羟基的反应也将下降。制备聚氨酯丙烯酸酯低聚物的典型配方如表6.4-3所示。

表6.4-3 制备聚氨酯丙烯酸酯低聚物的典型配方

组 分	比 例
聚乙二醇	0.5 mol
TDI	1.0 mol
羟基丙烯酸酯单体	1.0 mol
阻聚剂	0.005%～1%（质量分数）
催化剂	0.1%～1%
稀释剂	按需要而定

聚氨酯预聚物的合成工艺有两种。其一为先将二元醇与过量异氰酸酯反应，合成NCO封端的聚氨酯预聚物，再与羟基官能化丙烯酸酯反应，引入丙烯酰氧基。此工艺较为传统，所得聚氨酯丙烯酸酯预聚物相对分子质量分布相对较窄，小分子产物较少。丙烯酸酯在反应釜内停留时间较短，有利于防止丙烯酸酯长时间受热聚合，但丙烯酸酯封端反应有可能进行得不够彻底，可能存在少量游离的羟基官能化丙烯酸酯。第二种工艺为先将羟基官能化丙烯酸酯与过量异氰酸酯反应，生成半加成物，待羟基转化完全后，与计量的二元醇反应，形成聚氨酯丙烯酸酯。此工艺中丙烯酸酯在釜内停留时间较长，丙烯酸酯基发生热聚合的危险性增加，需加入更多阻聚剂，这对产品色度和光聚合反应活性可能产生负面影响。羟基官能化丙烯酸酯的反应较为彻底，保证预聚物分子完全丙烯酸酯化。另外，并非所有二异氰酸酯单体都适

合该工艺，只有像2,4 - TDI、IPDI具有两不等性NCO基团的异氰酸酯单体，对羟基单体反应有显著选择性，可以获得结构较为单一的加成产物，避免成分复杂化。

对于常见的第一种合成工艺，醇与异氰酸酯的反应为放热过程，尤其是芳香族异氰酸酯，反应活性高，放热更为剧烈，因此合成聚氨酯预聚物时，最好不要将异氰酸酯与醇大量混合，否则温度失控，发生凝胶化。可向含催化剂的异氰酸酯单体内滴加二元醇单体，注意搅拌均匀，有效散热，控制釜温不超过50℃，滴加速率宜先慢后快，至反应后期，反应基团浓度较低、反应速率较慢时，适当升温，促使羟基转化完全。在反应期间可采样测定NCO值，监测反应进度，等到NCO降到计算值后，加入计量的羟基官能化丙烯酸酯单体，逐步升温搅拌（最后可升温至80℃左右），直至NCO基团转化完全。NCO基团的检出可用化学滴定法（过量二正丁胺与样品溶液反应，再以标准盐酸滴定），也可以用红外光谱法监测，最终务必使体系中NCO基团完全转化，否则储存过程中体系不稳定，残余微量NCO基团在催化剂作用下可能缓慢诱发支化、交联等副反应，黏度上升，产生凝胶化。因此必要时可加入稳定剂等（如乙醇），强行消除游离NCO。反应过程中温度控制非常重要，NCO属于敏感性基团，与很多基团都有可能反应，温度不高时，这些副反应大多被NCO基团与羟基的反应抑制，一旦在较高温度下，反应极其复杂，体系极可能凝胶报废。

聚氨酯存在大量氨酯键，分子间氢键很普遍，预聚物黏度都较高。特别是在反应过程中，有时黏度过高，反应搅拌难以实施，可以适当加入惰性溶剂降低黏度，但光固化产品被赋予环境友好特征，不主张使用较多惰性溶剂，一些低毒害的溶剂（如丙二醇甲醚、丙二醇丁醚等）可以酌情使用。另外，用低黏度丙烯酸酯作反应稀释剂也是一种选择，不过需注意丙烯酸酯稀释剂的热聚合问题，反应期间适量补加阻聚剂。

催化剂的选择也很重要，低温无催化剂条件下，NCO基团分别和伯羟基、水、脲基N—H结构的反应速率接近，总体较慢。叔胺、氮杂环化合物普遍具有催化活性，但活性和催化选择性仍不高，在催化NCO基团与羟基反应的同时，也催化NCO基团与水的副反应以及脲基N—H基团与NCO的支化反应。很多金属化合物催化活性较高，综合考虑催化活性、催化选择性（相对促进NCO与—OH反应，抑制水解、脲基N—H基团和NCO反应）、体系相容性、对聚氨酯丙烯酸酯预聚物的危害性等诸多因素，二丁基锡二月桂酸酯（简称DBTL）被认为是最受欢迎的催化剂。

采用第二种合成工艺可以制备支化的聚氨酯丙烯酸酯，同时能对凝胶反应进行控制。以2,4 - TDI为例，在较低温度下，HEMA与其反应基本生成唯一的半加成产物，生成少量的全加成产物对后续反应无关紧要；加入计算量的三元醇或四元醇单体，与异氰酸酯半加成产物反应得支化聚氨酯丙烯酸酯，体系中二异氰酸酯转化完全，和三元醇或四元醇单体作用，不会发生凝胶。支化聚氨酯丙烯酸酯光固化收缩率较低，固化膜抗拉强度提高。

(3) 聚氨酯丙烯酸酯性能特点及应用

聚氨酯丙烯酸酯的性能在很大程度上取决于其中的聚氨酯的性能。聚氨酯的结构与力学性能的关系比较典型。对于相对分子质量足够大（上万），即使没有化学交联的聚氨酯，由于其中存在大量的氨酯N—H键，分子间的这种基团极容易形成氢键，大量分子间氢键的形成构成了有效的物理交联点。此外，分子中的长链二醇单元能提供柔软性，形成软段微相分离，即在聚氨酯本体中存在氨酯键形成的硬段微相区和软段微相区，这种软-硬微相分离赋予聚氨酯许多独特的性能，如优异的柔韧性、高剪切抗拉强度、良好耐磨性等。聚氨酯的诸多性能由其中大量的分子间氢键决定。柔韧性是聚氨酯的一般特性，但若合成聚氨酯的二醇单体分子链太短或分子链段太硬（如芳香聚酯二醇），所得聚氨酯也将非常硬。

聚氨酯结构和性能的关系可以归纳如下几点。

1) 基于聚醚二醇的聚氨酯固化物具有较高的柔顺性，聚醚中存在侧位甲基将降低其柔顺性。聚乙二醇制得的聚氨酯柔顺性很高，但聚乙二醇相对分子质量不宜太大，数百即可。否则聚氨酯耐水性、机械强度差，聚乙二醇和聚丙二醇链端在空气中可被慢速氧化、降解。

2) 聚酯二醇多由相对分子质量小的二醇与二酸反应制得，基于聚酯二醇的聚氨酯固化物通常抗拉强度较高，柔顺性下降。聚酯链段中如有芳环结构，可提高内聚能密度，增强抗拉强度和拉伸模量，机械强度很好，但柔韧性将进一步劣化。

3) 鉴于酯基的作用能高于醚键，以聚酯二醇为基础的聚氨酯丙烯酸酯往往黏度高于聚醚聚氨酯丙烯酸酯，固化涂层在极性底材上有较好的附着力。

4) 聚丁二烯二醇制得的聚氨酯因其链段上完全不含极性基团，憎水性极强，几乎不受潮湿空气的影响，相应聚氨酯固化产物具有很高的电绝缘特性，柔顺性、弹性、抗氧化稳定性良好。

聚氨酯的合成非常灵活，多种结构的聚氨酯丙烯酸酯树脂可以通过结构设计并合成获得，结构具有很强的可调控性，可从相对分子质量、反应官能度、柔软性、模量等几个方面进行调节，从而获得不同性能的聚氨酯丙烯酸酯预聚物，因此，聚氨酯丙烯酸酯低聚物是一类适应性非常广泛的光固化预聚物。

光聚合反应活性方面，聚氨酯丙烯酸酯低聚物的光聚合反应活性不如环氧丙烯酸酯，聚合速率较慢也是聚氨酯丙烯酸酯的一个典型特征。对于纯粹的聚氨酯丙烯酸酯加光引发剂配方体系，膜层光固化后，常常出现表面固化不完全，即底层基本固化，表层成黏液状。即使在和环氧丙烯酸酯混合的光固化配方中，若光引发剂和活性稀释剂等选择使用不当，光固化后仍将出现表面不干爽、易产生指纹印等不良结果。这些可归结为氧阻聚，克服氧阻聚的方法有很多。增加聚氨酯丙烯酸酯的丙烯酸酯基官能度可以提高光聚合速率，三官能度的聚氨酯丙烯酸酯和二官能度的聚合活性接近，无较大改善，六官能度的聚氨酯丙烯酸酯光聚合速率大大提高，然而光固化后交联密度较高，导致模量升高，硬度增加，柔顺性下降。

目前，聚氨酯丙烯酸酯已成为光固化领域非常重要的一大类低聚物，鉴于聚氨酯丙烯酸酯固化慢、价格相对较高，在常规光固化配方中较少以聚氨酯丙烯酸酯为主体低聚物，往往作为辅助性功能树脂使用。大多数情况下，配方中使用聚氨酯丙烯酸酯的主要意图是为了增加固化涂层的柔顺性，降低应力收缩，改善附着力。特别是在纸张、软质塑料、皮革、织物、易拉罐等软性底材的光固化涂装、粘贴和印刷方面，聚氨酯丙烯酸酯发挥着至关重要的作用。

2.3.4 聚酯丙烯酸酯

聚酯丙烯酸酯是在聚酯树脂中引入不饱和的丙烯酸双键，得到可以进行自由基光固化反应的一类低聚物。通过使丙烯酸与聚酯主体上留存的羟基缩合，或者使作为不饱和伯醇的羟基丙烯酸酯与聚酯链上存留的羧基反应，都可使饱和聚酯接上丙烯酸酯基团。聚酯丙烯酸酯用作光固化低聚物时，相对分子质量通常不要求很高，从数百至数千即可，因而黏度较环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯两类树脂低许多。实际上，作为活性稀释剂的低分子量的丙烯酸酯和较高分子量的聚酯丙烯酸酯低聚物具有类似的结构，差别就在于分子



量和黏度的不同，两者之间没有严格的界限。

合成聚酯丙烯酸酯的原料和制备一般的聚酯原料相似。多用相对分子质量较低的二元醇，如己二醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,4－丁二醇等；羧酸（或酐）包括邻苯二甲酸（酐）、己二酸、丁二酸（酐）、对苯二甲酸等。聚酯丙烯酸酯的合成方法有很多，下面将对这些方法进行介绍。

1）一步酯化法　最直接的方法就是将计量好的二元酸、二元醇、丙烯酸及催化剂一次性投料反应，合成工艺遵循先低温（如80℃）、后高温（100℃以上）的一般原则。这种方法工艺简单，操作容易，但其产物较为复杂，由于丙烯酸是单元酸，容易产生封端而使链停止增长，二元醇有时能直接和丙烯酸酯化生成二元醇二丙烯酸酯，部分聚酯未能丙烯酸酯化，而且该方法需要丙烯酸或丙烯酸酯长时间受热，发生自由基热聚合的危险性很高。

2）两步酯化法　第一步先将二元酸与二元醇反应制得聚酯二醇，第二步再加入丙烯酸酯化。此法得到的反应产物较为理想，几乎全生成丙烯酰氧基封端的聚酯，而且可以避免双键长期经受高温，减少了凝胶化的危险。缺点是，在第二步酯化时，聚酯二醇中羟基含量已经很低，和丙烯酸的反应可能难以进行完全。升温，抽真空，氮气鼓泡，可以促进酯化，但由于丙烯酸挥发性强，真空状态损失较大，严重影响物料计量。

3）以二元羧酸对二元醇过量，先制得羧基封端的聚酯，加入比残余羧基略微过量的甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸甘油酯，使环氧基和端羧基反应，也可制得聚酯丙烯酸酯。相对于直接酯化，环氧与羧酸的反应较容易进行，也较为彻底，最终未能丙烯酸酯化的聚酯含量相对较低，但产物带有侧位羟基，可能使黏度增加。羟基官能化丙烯酸酯的挥发性较丙烯酸的低，也可以用羟基官能化丙烯酸酯与羧基封端的聚酯低聚物酯化制备聚酯丙烯酸酯。

4）先用羟基官能化的丙烯酸酯和苯酐反应，制备酸酐半加成物，再与聚酯二醇酯化。半加成物为挥发性，与聚酯二醇反应时可以升温抽真空，促进酯化完全。该方法产品质量易控制，但工艺略显烦琐。

有时为改善聚酯丙烯酸树脂的成膜固化性能，可以使用少量的三元醇或三元羧酸代替部分二元底物，使树脂发生部分支化。支化聚酯丙烯酸酯预聚物相对分子质量增大，黏度上升，反应官能度增加，固化速率将有所提高，固化收缩率降低。与其他光固化低聚物相比较，聚酯丙烯酸酯的最突出的特点是它的低黏度和低的价格。聚酯丙烯酸酯和其他的低聚物相容性一般较好，最大用途是用作活性稀释剂。聚酯丙烯酸酯的固化膜具有很好的柔韧性和耐候性，对某些底材具有良好的附着力，主要应用于光固化清漆涂装聚氨酯革、软硬PVC、金属装饰、丝网印刷油墨等。

2.3.5 聚醚丙烯酸酯

光固化的聚醚丙烯酸酯主要指聚乙二醇和聚丙二醇结构的丙烯酸酯，这些聚醚在工业上一般由环氧乙烷或环氧丙烷在多元醇/强碱引发下，经阴离子开环聚合，获得端羟基结构聚醚，再经酯化得聚醚丙烯酸酯。开环用的多元醇包括乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、1,2,6－己三醇、二缩三羟甲基丙烷、二缩季戊四醇等，可制得多个端羟基的聚醚。因为酯化所必要的酸性条件下聚醚键可能会破坏，故不宜在酸性催化剂条件下用丙烯酸直接酯化制备，一般采用酯交换反应制备聚醚丙烯酸酯。将过量丙烯酸乙酯和大分子聚醚在有机钛酸酯催化下加热，发生酯交换，酯交换反应形成的乙醇，经与丙烯酸乙酯共沸除去（约73%乙醇和27%丙烯酸乙酯在77℃共沸）。待反应完全，再靠真空蒸馏除去剩余丙烯酸乙酯。此后，加入少量的水使催化剂分解并将分解物滤去。

因为醚链间的相互作用较弱，聚醚丙烯酸酯的黏度特别低。它的黏度甚至比分子量相仿的聚酯丙烯酸酯还低，而且价格便宜。多数聚醚丙烯酸酯被用于活性稀释剂，而且稀释效果优异。聚醚丙烯酸酯很少单独用作光固化树脂，因为醚键之间的相互作用不强，聚醚丙烯酸酯固化后主链间的作用相对较弱，附聚力差，成膜性不佳。醚链较短时，固化膜硬而脆；醚链较长时，固化膜机械强度低劣，硬度和柔性都难以达到使用要求。

2.3.6 其他类型的低聚物

（1）乙烯/丙烯酸酯化聚丙烯酸树脂

这些预聚物的制备过程是这样的，先用乙烯基单体或丙烯酸系单体与带有羧基、酸酐、羟基或缩水甘油基的单体共聚成预聚体，然后再利用这些基团与不饱和单体反应。例如，（甲基）丙烯酸缩水甘油酯与其他单体共聚生成带有环氧基的聚合物，再用丙烯酸与其反应。另外，也可利用丙烯酸系聚合物侧链的羟基与丙烯酸氨基甲酸酯的半加成物反应，制得这类预聚物。

丙烯酸酯化聚丙烯酸酯是指具有侧位丙烯酸酯基团的丙烯酸系共聚物，主链通常由几种乙烯基单体共聚，主要包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、马来酸（酐）和官能化丙烯酸酯，共聚物必须具有活性反应基团，以便丙烯酸酯侧基的引入。例如，用丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、苯乙烯和丙烯酸在过氧化苯甲酰引发下共聚制备含有侧链羧基的共聚物，其中丙烯酸甲酯单元提供骨干结构，聚合物链具有基本的柔性特点，苯乙烯提供硬度，丁酯起自增塑作用，丙烯酸提供改性反应点。共聚物与丙烯酸缩水甘油酯反应，引入可聚合基团。如果相对分子质量足够低，则常温下不致形成固态，与光引发剂配合，具有光固化能力。丙烯酸共聚物从自由基聚合而来，常常轻易就能获得数以万计的相对分子质量，黏度将非常高，几乎成为半固态。从聚合反应的可操作性来讲，最好采取溶液聚合方式，保持足够低的黏度，以利于聚合完全。为降低预聚物的相对分子质量，可加大引发剂用量，适当使用十二烷基硫醇作链转移剂。

作为光固化低聚物，丙烯酸共聚物的相对分子质量只需几千即可，产物去除溶剂后仍有一定流动性，常温下黏度可从几帕·秒至数十帕·秒。如果相对分子质量太大，黏度很高，后期处理相当麻烦，惰性溶剂也难以去除干净。大量使用硫醇链转移剂，势必造成多数低聚物含硫量较高，气味问题也应给予足够重视。

丙烯酸酯聚合物一般具有较好的柔软性，甲基丙烯酸酯聚合物则硬度较高，作为涂料原材料，选择前者的情况较多。尽管丙烯酸酯聚合物耐光、耐老化性能优异，但如用作涂料主体树脂，将会带来诸多弊端，主要因为其固化膜耐酸碱、耐溶剂性能较差。例如，聚丙烯酸甲酯固化膜在10% NaOH水溶液中沸煮15 min，聚合物即发生水解而受破坏。如果固化膜有足够高的交联密度，则耐化学腐蚀性能可以提高。在光固化领域，丙烯酸酯化聚丙烯酸树脂一般不单独用作主体树脂，如果在共聚物上引入丙烯酸酯基团时，保留部分羧基，这样的预聚物对颜料有相当优异的分散稳定效果，在光固化油墨配制方面作用突出。

（2）阳离子光固化体系的低聚物

阳离子聚合反应过程中可以发生单离子链的终止反应及链转移。和自由基聚合反应不同，由于阳离子间的相互排斥，不能发生双离子终止反应，因此阳离子反应可以比较容易地进行下去。常用于阳离子光固化反应的低聚物有环氧化合物和乙烯基醚化合物。

1）环氧化合物　环氧树脂及单体在超强酸作用下，容易发生阳离子聚合反应，形成聚醚主链，它是阳离子光聚合最为主要的适用树脂和单体，用作主体树脂的环氧应当至少

含有两个环氧基团，大致包括缩水甘油醚（或酯）类环氧和脂肪族环氧两大类，前者中双酚 A 型环氧树脂是最常用的一种，但它的聚合速率较慢。脂肪族环氧大多是基于环己烯氧化形成环氧环己烷结构的低聚物。低分子环氧化合物，黏度较低，一般作为稀释单体。

环氧化合物进行阳离子聚合反应，产生的是环氧的开环反应，因此固化产物体积收缩率较低，有的甚至发生体积膨胀，从而有利于和底材的附着力。

2）乙烯基醚化合物　乙烯基醚化合物也可以进行阳离子聚合，用作阳离子光固化的低聚物或活性稀释剂。它们具有黏度低、固化速率快、无氧阻聚、无毒等特点。它们还可以和环氧化合物生成杂化聚合物，与丙烯酸酯、马来酸酯、顺丁烯二酰亚胺等生成共聚物。许多低聚物，如乙烯基醚的聚酯、聚氨酯等可以利用羟丁基乙烯基醚与相应的低聚物反应得到。

总之，阳离子光固化体系具有和自由基的光固化体系完全不同的特点和要求。阳离子光固化体系不存在自由基光固化的氧阻聚问题，体积收缩率通常较低，有利于对底材的附着力。但是阳离子固化较慢，光引发剂一般价格昂贵，而且不耐潮气、稳定性差等缺点限制了进一步的发展，目前阳离子光固化体系在整个光固化材料中所占比例甚低。

3　光固化涂料

3.1　基本组分及其选择

光固化涂料的品种繁多，性能各异，但是每一个配方必须包括低聚物、活性稀释剂和光引发剂。低聚物和活性稀释剂是可聚合交链组分，是光固化涂料的主体；引发剂虽然用量很少，它对光固化的速率起决定作用。根据产品的用途，可能包括其他的一些组分如颜料、填料（包括惰性填充树脂、滑石粉、二氧化硅、硫酸钡、氧化铝等）和各种助剂（包括流平剂、消泡剂、消光剂、表面滑爽剂）。光固化涂料配方设计和组分选择很重要，往往需要根据光固化涂料的用途、光固化速率、施工、成本等多种要求综合考虑和反复试制。下面介绍光固化涂料组分的特点和选择的一般要求。

（1）预聚物的选择

不饱和聚酯作为光固化主体树脂，一般用于光固化木器涂料，总体成本较低，几乎与传统溶剂型涂料相当。鉴于性能更为优越的光固化树脂价格不断降低，性能调整灵活性远高于不饱和聚酯体系，不饱和聚酯的市场份额已逐步减少。

环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯以及丙烯酸酯化的聚丙烯酸酯 4 类基本树脂是光固化材料中较为广泛采用的低聚物，它们各有自己的特点和优势。

环氧丙烯酸酯合成较为容易，价格已逐步逼近不饱和聚酯的成本水平，在固化速率、固化膜硬度、耐溶剂性、耐腐蚀性、抗拉强度以及对大多数底材的附着性能等方面较为优异，具有较高的性能价格比，已成为目前光固化领域大多数常规配方的首选主体树脂。环氧丙烯酸酯较为突出的缺陷是它的柔顺性太差，固化产物硬而脆，往往和丙烯酸异辛酯、乙氧基化（或丙氧基化）三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等柔性稀释剂或柔顺性较好的树脂配合使用，平衡各方面性能。固化收缩率大，影响附着力，也是环氧丙烯酸酯的显著特点。

聚氨酯丙烯酸酯根据其软段结构，可以获得高硬度固化膜，也可以获得很好的柔顺性，涂料工业上一般倾向利用其高柔顺性的特点，采用软段较长的聚氨酯丙烯酸酯结构。聚氨酯丙烯酸酯的主要特点就是固化膜具有优异的柔韧性，对大多数底材附着力以及耐腐蚀性能都很优秀，但它的合成需要价格较高的多异氰酸酯单体，总体成本较高。此外，聚氨酯丙烯酸酯树脂的光固化速率略低于环氧丙烯酸酯，在有氧环境中的氧阻聚现象尤为明显。在与环氧丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯稀释剂混合使用的体系中，聚氨酯丙烯酸酯的上述缺陷一般可以得到弥补。提高聚氨酯丙烯酸酯树脂的丙烯酸酯化官能度也有助于克服其固化速率较慢的不足，但黏度和制造成本都将增加。在光固化涂料工业中，双官能的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯常常和环氧丙烯酸酯树脂拼兑使用，获得较为理想的性价比。

聚酯丙烯酸酯以成本低为主要特点，但仍高于环氧丙烯酸酯树脂，光固化速率一般不高，通过合成控制，聚酯丙烯酸酯的黏度可以控制在较低水平。高官能度的聚酯丙烯酸酯光固化速率增加，含有长链烷烃或链段的聚酯丙烯酸酯对颜料润湿性良好，可用在 UV 色漆配方中。聚酯丙烯酸酯在光固化涂料工业中较少单独用作主体树脂，往往和环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯等常用树脂配合使用。

丙烯酸酯化聚丙烯酸酯低聚物在光固化涂料工业上较少单独用作主体树脂，因为其相对分子质量通常较大，黏度往往较高，使用不便。分子上丙烯酰氧基官能度相对较低，光固化速率不高，但正因为如此，其固化收缩率较低，对改善固化膜的附着力有帮助。羧基官能化的该类树脂用在颜料着色配方中可以起到稳定分散颜料的功效。丙烯酸酯化聚丙烯酸酯低聚物可以作为功能性辅助树脂在光固化涂料配方中酌情使用。

（2）活性稀释剂的选择

活性稀释剂是涂料配方中又一重要组分，它的主要功能可概括为稀释、降黏和调节固化膜性能。主体树脂通常决定了固化膜的主要性能，但主体树脂黏度往往很高，室温下可以高达数十帕·秒，难以直接涂膜展开，故调制配方时必须调低其黏度。根据光固化涂料环保、快干的基本特点，使用具有聚合反应性、低挥发性的单体作为稀释剂成为必然。光固化涂料发展早期使用苯乙烯、醋酸乙烯酯等常用单体，后来开发的丙烯酸酯类单体以其高反应活性而普遍被用作活性稀释剂。低黏度固然是选择活性稀释剂的一个重要指标，但更重要的是应该综合考虑，挥发性、黏度、对树脂的溶解稀释能力、气味、光聚合反应活性、生理刺激性、毒性、固化产物的玻璃化温度及力学性能等都是选取活性稀释剂时应当全面考虑的指标，其中各指标中又以光聚合反应活性与聚合交联后的性能两方面因素最为突出。如果是用在特别强调卫生安全的涂料配方中，稀释剂的生理刺激性和毒性应予重点考虑，筛选标准将更加严格。常规 UV 涂料配方中可采用的活性稀释剂包括 HEMA、HDDA、TMPTA、TPGDA、DPGDA、NPGDA、3EOTMPTA、POTMPTA、GPTA、2PONPGDA、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯、NVP 等等。

（3）光引发剂的选择

光引发剂在涂料配方中所占比例虽小，但所起作用却极为关键。目前用于无色光固化涂料的光引发剂主要包括 HMPP(2-羟基-2-甲基苯丙酮，Darocur1173)、二苯甲酮/叔胺体系、HCPK（α-羟基环己基苯基酮，Irgacure 184)、DMPA(α,α-二甲氧基-α-苯基苯乙酮，Irgacure 651)。光引发剂虽然量小，但价格往往较高，是光固化涂料原材料成本的主要来源之一。这也决定了普通光固化涂料以使用廉价性优的光引发剂为主。最为常用的是 α-羟基异丙基苯基酮，也就是前文所述的 2-羟基-2-甲基苯丙酮 HMPP（汽巴的 Darocur 1173），为无色液体，沸点较低，属于挥发性光引发剂，在长时间展开成薄膜状或于受热环境中，可以较快挥发损失掉。液态的光引发剂在体系中分散较为容易，不像固态光引发剂那样往往需要专门的溶解工序。HMPP 以其出色的性能价格比备受青睐，几乎成为国内市场上的主流光引发剂，一般光固化清漆都以 HMPP（Darocur1173）为首选光引发剂，不会导致黄变。但在某些对气味要求较为严格场



合，该引发剂不大合适，一方面是由于残留引发剂本身易挥发，可能导致气味过大；另一方面引发剂裂解碎片产生的微量苯甲醛和丙酮都可能引起令人不愉快的气味。

二苯甲酮/叔胺光引发体系的主要特点是基本可以接受的光引发活性和廉价，二苯甲酮为低熔点结晶，具有升华性，用在受热场合需要特别注意。较为显著的泛黄性是二苯甲酮/叔胺不大受欢迎的又一要因，以二苯甲酮为引发剂的涂料固化后，如于阳光下曝晒几日，涂层很可能明显黄变。二苯甲酮/叔胺的光引发活性远小于 HMPP 光引发剂，不适合于高速光固化生产。在 Actilane20（50 份，一种由 Akcros 提供的丙烯酸酯化的树脂）、HDDA（50 份）及 5 份光引发剂的体系中，几种常见光引发剂作用下的聚合速率比较如表 6.4-4 所示。

表 6.4-4 几种光引发剂的活性比较

光引发剂	吸光效率/%	最大聚合速率 R_p/mol·kg^{-1}·s^{-1}	单体转化量子效率 ϕ/m·mol^{-1}
二苯甲酮 + 甲基二乙醇胺	17	20	190
硫杂蒽酮 + 甲基二乙醇胺	60	70	200
HMPP（Irgacure 1173）	13	110	1 400
DMPP（Irgacure 651）	30	120	660
HCPK（Irgacure 184）	12	140	1 900
MMMP（Irgacure 907）	43	180	680

HCPK(Irgacure 184)光引发剂在光固化清漆配方中也十分重要。HCPK的主要应用特点是高活性、低气味、抗黄变，因此可用作HMPP光引发剂的高档替代品，能够很大程度地克服固化后的气味问题。HCPK的引发活性显著高于HMPP。虽然HCPK综合性能较好，但价格也大大高于HMPP光引发剂。HCPK熔点仅 45～49℃，粉状结晶，在长时间储存过程中容易发生板结成块，如果产品纯度太低，更容易板结，不利于分散溶解。HCPK在各单体中的溶解度较高，但室温下实际溶解较慢，一般工艺是先将HCPK在低黏度的单体中溶解，可以小心加热搅拌，促进溶解。

DMPA(Irgacure 651)光引发剂为结晶性固体，溶解性略逊于HCPK。早期主要用于不饱和聚酯/苯乙烯体系，光引发活性常常低于HMPP和HCPK，且容易产生黄变，目前在光固化清漆中的应用远不如HMPP和HCPK。

除上述单一成分的光引发剂外，一些商家还提供复合型的光引发剂，例如HCPK与二苯甲酮的低共熔点混合物，将两种结晶固态引发剂制成了液态的混合光引发剂，便于溶解分散；HMPP与HCPK的液状混合物等。总之，研制适用于光固化清漆的复合型光引发剂，其主要目的是液化固态光引发剂，同时提高引发体系性价比。普通光固化涂料中的光引发剂用量一般在 2%～4% 即可，但根据客户需求，为提高固化速率，可以适当提高引发剂至 5%～8%。但继续增加引发剂浓度，光聚合速率提高不多。因此，要提高聚合速率也不能一味增大引发剂用量。此外，引发剂用量过大，可能出现表层光屏蔽，导致涂料底层固化不完全，而且可能产生固化膜的气味问题。

(4) 填料、颜料及助剂的选择

光固化涂料常加入无机填料以减轻树脂、单体光聚合导致的体积收缩，对改善附着力有益，同时有可能增强固化膜的硬度、耐磨性、耐热性等。在诸如光固化地板涂料等有耐磨要求的场合，经常添加滑石粉、硅微粉等填料，无机填料的加入可能导致固化涂层柔顺性下降，对涂层柔顺性要求较高的场合，应谨慎使用。无机填料的加入常导致涂料黏度显著增加，搅拌分散过程中产生的大量气泡难以迅速自行消除，加入消泡剂十分必要。多数无机填料粒子表面成极性状态，这是导致涂料黏度剧增的主要原因，采用表面经有机处理过的填料，可大幅减轻黏度剧增的问题。较为经济合理的表面处理方法主要包括脂肪酸附着改性和蜡包裹改性，填料粒子表面的极性基团被屏蔽，表面转为非极性至弱极性，与树脂、单体的作用力减弱，对黏度的影响也就减弱。通常在光固化涂料中使用的填料粒径在 3 000 目左右即可，如需获得消光等表面效果，可用粒径较大的填料。

在某些配方中，可能使用一定量的非反应性树脂，聚合交联发生时，这些非反应性大分子链通过包夹、缠结等物理作用被基本固定在交联网络中，通过溶剂抽提一般仍可从固化膜中抽提出来。非反应性树脂按作用可以分为两类，一类是纯粹填充作用，以较低成本替代部分可聚合的树脂或单体，也可以减轻固化收缩，例如聚丙烯酸树脂、聚氨酯、聚酯等，这种体系一般适合于对耐受性要求不太高的场合，例如平面印刷成像等；另一类为功能性的非反应性添加树脂，主要目的为改善固化膜的某方面性能，例如在配方中添加氯化树脂可提高固化膜的表面粘接性能。非反应性树脂相对分子质量通常较大，有的甚至为固体状，溶解分散于光固化体系时可能导致涂料黏度较高，使用时应注意树脂品种筛选和量的把握。

3.2 紫外光固化木器涂料

紫外光固化木器涂料是光固化产品中产量较大的一类。按使用场合与质量要求，基本可分为拼木地板涂料和装饰板材涂料。20 世纪 60 年代首次出现的 UV 涂料即针对木器涂装，当时以不饱和聚酯体系为主，需使用大量苯乙烯作为活性稀释剂。该体系光固化速率不是很理想，固化生产线速度一般只有10～20 m/s，高填充配方可能更低；且常常受氧阻聚问题困扰，表面粘连，不干爽；需添加石蜡或微粉化蜡作为氧阻隔剂，固化膜光泽度大大下降，如果除蜡抛光，则生产效率太低。涂层辐照固化前还要求在40～60℃环境下留置数分钟，以便流平和部分苯乙烯的挥发，获得基本能接受的固化表面。大量苯乙烯的存在不仅增加火灾隐患，聚合收缩率也较大，导致膜层附着力降低。丙烯酸酯化的各类树脂光聚合速率比不饱和聚酯快数倍，而且配方灵活多变，容易调制成满足多种性能要求的涂料配方。但在当时条件下，这些丙烯酸酯化的树脂成本太高，用户难以承受。随着光固化市场不断扩大以及树脂生产技术的日益成熟，多种丙烯酸酯化树脂的价格已降低很多，其中以最受欢迎的双酚 A 环氧丙烯酸酯树脂发展最为迅速，已成为大多数光固化涂料首选的主体树脂。鉴于不饱和聚酯体系已基本淡出 UV 涂料市场，在此不准备对其配方及生产技术做过多描述。

按使用场合与质量要求，UV 木器涂料基本可分为拼木地板涂料和装饰板材涂料，还可分为清漆与色漆。就施工方面而言，木器涂料包括 UV 腻子漆、UV 底漆和 UV 面漆，前两者均是直接与木质接触。腻子漆为含高比例无机填料的膏状物，用于填补强化木材表面的坑凹部分，固化后获得较为光解平滑的表面，再涂覆 UV 面漆；底漆所含无机填料较少，黏度较低，与面漆黏度基本接近。

腻子漆与底漆使用场合和作用不同，表面平整光滑度较差木材常见的包括刨花板、纤维板等，宜先用发泡橡胶滚轮对表面进行打磨清洁，刮涂一层腻子漆，UV 辐照固化；然后以280#～400# 砂纸带打磨，淋涂黏度较低的UV面漆，再进行UV辐照固化，获得平整、光滑、饱满的罩光效果。对于表面较为光滑平整的木材，可涂覆一层 UV 底漆，涂料黏度低，可向细小开孔渗透，通过膜层的折光效果保留并强化木纹和孔粒结构的自然美感，光照固化后，砂纸机械打磨，再上 UV 面漆固化。腻子漆和底漆在成分上区别于面漆的主要之处是前两者含无机填料，而面漆可以不含，如果要获得

亚光或磨砂效果，也可以适当添加硅粉类消光剂。无机填料的作用除增强涂层本身的抗冲性能外，还可降低固化收缩率，有利于提高附着力和硬度。UV腻子漆和底漆所用的无机填料主要包括滑石粉、重质和轻质碳酸钙、重晶石粉等。因滑石粉针状和纤维结构，可增强底漆的冲击强度和附着力；重晶石粉和碳酸钙粉可增强底漆对被涂物表面沉积性和渗透性。此外，重晶石粉还可增强打磨效果。打磨的主要目的是为增强面漆和底漆（腻子漆）之间的层间黏合作用，防止面漆脱落。底漆配方中无机填料较少，主要作用是为了强化打磨效果。底漆中有时使用少量硬脂酸锌，可起到润滑作用，在打磨涂层有机表面时，防止产生过多"白雾"。硬脂酸的很多金属盐可产生较弱的亚光效果，如硬脂酸锌、硬脂酸铝等。选用无机填料时应考虑填料的折射率，折射率高，则辐照紫外线人射湿膜时发生多次折射、反射，妨碍光线直接穿透膜层，影响固化性能。表6.4-5为丙烯酸酯体系的UV腻子漆的典型配方。

表6.4-5　丙烯酸酯体系的UV腻子漆的典型配方

组　　分	用量/份
双酚A环氧丙烯酸酯	25
TPGDA	8
滑石粉	8
重晶石粉	42
白云石粉	16
DMPA光引发剂	1

表中环氧丙烯酸酯起光交联聚结剂的作用，将无机填料牢固黏结住，并可赋予固化膜较高的硬度，便于打磨，同时防止打磨时掉粉；TPGDA作为活性稀释剂，降低黏度，便于配方调制；配方中无机填料、含量高达66%，可对粗糙木质表面起到很好的补强作用，白云石粉为主要含碳酸镁与碳酸钙的天然矿粉。腻子漆因含大量无机填料，或多或少存在折射、反射，有效吸光效率降低，光固化速率比不含填料的面漆要慢许多，通常固化线速度为2～4 m/min。如果腻子漆固化交联不完全，或表面粘连，不但影响表面平整光滑度，也妨碍打磨，甚至打磨时掉粉、剥落、膜层被擦除等。UV漆一般用于缺乏美感的粗糙木质面，腻子漆如果为有色配方，则不但能对表面补强，还能遮盖掩饰底材的粗陋，表6.4-6为一白色UV腻子漆配方。

表6.4-6　丙烯酸酯体系的UV白色腻子漆的典型配方

组　　分	比例（质量分数）/%
双酚A环氧丙烯酸酯	28.22
TMPTA	7.53
N-乙烯基吡咯烷酮	1.88
钛白粉	14.11
滑石粉	14.11
重晶石粉	28.22
异丙基硫杂蒽酮	1.00
苯甲酸-2-甲氨基乙酯	4.80
助剂	0.13

上述配方中环氧丙烯酸酯为聚结树脂，黏结、固定粉体材料；TMPTA为高官能度单体，可提高交联密度，增加固化膜硬度，增强对粉体材料的黏结。

竹木地板涂料除需满足基本的涂层性能外，对硬度、耐磨性、抗冲击强度、抗侵蚀等性能的要求尤为突出。这些性能都与固化交联程度密切相关，合理添加无机填料，可以提高上述性能，同时稀释树脂，便于配方调制。少量*N*-乙烯基吡咯烷酮一方面可增强对粉体裹覆、黏结，另一方面，可能对面漆的附着力改善有益。钛白粉为白色颜料，起遮盖作用；滑石粉与重晶石都可起到补强、增加硬度、抗收缩等功能，滑石粉侧重于改善对木质基材的附着性能，重晶石偏重于改善打磨性能，防止打磨时出现较大较多坑凹；异丙基硫杂蒽酮与叔胺组成光引发体系，最大吸收在370 nm左右，对中压汞灯发射的365 nm及405 nm谱线有较强吸收，钛白粉的透明窗口一般在380 nm以上，故主要以405 nm谱线作为有效能来源。该配方成糊状，含有较多无机填料，长期储存过程中可能发生填料沉降絮凝，加入很少量的气相二氧化硅增加触变性，可缓、阻止填料沉降絮凝。添加丙烯酸酯类防沉降剂，也是防止沉降絮凝的办法之一。

UV底漆所含无机填料相对较少，总体黏度也较低。表6.4-7为UV底漆参考配方。

表6.4-7　UV底漆参考配方

组　　分	用量/分
双酚A环氧丙烯酸酯（含20%TPGDA）	33.5
四官能化聚酯丙烯酸酯	15.0
TPGDA	40.0
叔胺	4.0
二苯甲酮	4.0
HMPP、HCPK等均裂型光引发剂	1.5
硬脂酸锌	0.5
流平助剂	0.5

配方中聚酯丙烯酸酯改善固化膜的韧性和抗冲击强度，对提高附着力有益；硬脂酸锌为半溶性粉体，浮于固化膜表层，打磨时起润滑作用，避免较大损伤出现，同时导致较弱的亚光效果。上述配方固化膜的60°折射率为85%，属半光表面。而不含硬脂酸锌的配方能够获得100%左右的高光效果。因为使用了较多的TPGDA活性稀释剂(40%)，涂料黏度较低，20℃时，只有400～500 mPa·s，便于涂料向木材的微孔渗透，固化后，涂层与木质纤维的有效接触面积加大，附着力得以提高。在上述配方中添加粒径分布较宽的硅微粉消光剂和适量挥发性惰性溶剂，涂膜固化后，可形成粗糙表面，要求不是很严格的情况下，可免去打磨工序，提高涂装效率。硅微粉消光剂会大幅度增加涂料黏度，硅粉表面上蜡后，增黏效应可得到缓和，但作用有限，此类硅微粉可参考Grace公司的Syloid ED 50牌号。

UV木器面漆的黏度较低，可以淋涂或喷涂。表6.4-8为面漆参考配方。

表6.4-8　丙烯酸酯系的木器UV面漆典型配方

组　　分	比例（质量分数）/%	组　　分	比例（质量分数）/%
双酚A环氧丙烯酸酯	32	4POGPTA	10
聚氨酯丙烯酸酯	10	DMPA（Irgacure 651）	4
TPGDA	38	二苯甲酮	2
3POTMPTA	3	三乙醇胺	1

配方中，环氧丙烯酸酯主要赋予固化膜良好的硬度、附着力及光泽度，并满足快速、高质量的固化的要求；Photomer 6008为科宁公司产品，是基于聚酯二醇的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯预聚物，在该配方中的主要作用是增加固化膜

的柔韧性，提高抗冲、耐磨性能，有助于改善附着力；TPGDA为活性稀释剂，降低黏度；3POTMPTA和4POGPTA均为丙氧基化的柔性多官能单体，在不牺牲光聚合反应速率的同时，赋予固化膜良好的柔顺性，而且刺激性很低，该两种单体都可从科宁公司获得。均裂型和夺氢型两种光引发体系的配合使用，可防止表面氧阻聚，使整个膜层固化彻底，DMPA光引发剂活性较高，保证了膜层总体上的快速固化。当然，三乙醇胺的存在使得固化膜的耐黄变性能下降。

应当说明的是，上述仅为各个配方参考性质，实际生产中需根据涂装固化条件和性能要求做具体分析和改进。例如拼木地板涂料中就已较少直接使用未经改性的环氧丙烯酸酯树脂，而采用酸酐改性的双酚A环氧丙烯酸酯树脂作为主体树脂，目的是引入极性的羧基，改善底漆对木材的黏附性能，同时增强与面漆的层间黏合性；酸酐改性使树脂相对分子质量增加，固化膜的收缩率降低，抗冲击、附着力得以增强。当然，树脂的黏度将会上升许多。聚氨酯丙烯酸酯和聚酯丙烯酸酯也经常和环氧丙烯酸酯配合使用，作为木器UV涂料的辅助性树脂，改善固化膜的柔韧性、耐磨性、抗冲性能等。作为木地板涂料，固化涂层的耐磨、抗冲性能的要求很高，单纯追求高交联度，将导致硬度过高而柔性不足，反而不利于耐磨和抗冲。还有其他很多方面的性能协调也很重要，研究配方过程中只有在熟悉各原材料特性的基础上，综合考虑，权衡利弊，才有可能获得符合要求的涂料配方。

3.3 纸张上光油

(1) 纸张上光油的特性

纸张上光油是一种罩光漆，适用于书刊封面、广告宣传、商品外包装纸盒、装饰纸袋等的涂布装饰，增强被涂物的美感。以前的纸张罩光方法是在纸张上黏附一层聚乙烯或聚丙烯薄膜，施工过程包括涂胶、覆膜等，还需等待间层胶黏剂固化，总体生产效率低，施工技术要求高，且塑料薄膜的耐久性难以保证，产品使用时间较长时，覆膜易从边角处开始剥离。溶剂型和水性的纸张上光油也有少量市场，但都存在底材浸润变形、干燥时间长等问题，没有形成较大生产规模。光固化纸张上光油在施工技术要求、生产效率及成本等多方面均优于塑料覆膜罩光工艺，已成为光固化产品中产量最大的品种之一。产量最大的光固化纸张上光涂料为高光型清漆，目的是提高罩印面的光泽度；随着人们观念的变化，现在也出现了不少磨砂、亚光、超滑爽、冰花、珠光、烫金等具有特殊效果的上光油。

纸张上光油的适用对象一般是已经过油墨印刷的纸质底材，纸质材料由纤维素和其他添加成分构成，具有多孔极性的表面性质，因此，常规光固化涂料对纸质底材的附着能力较强，但对油墨印刷区域的附着力则视油墨性质而定。如果油墨本身含有蜡粉、有机硅系列的流平、消泡助剂等，干燥油墨的表面极性很低，光油对这些区域的润湿附着能力将大大下降。因此，适合于UV上光油的印刷油墨应当尽量避免使用上述助剂，保证光油对纸质区域和油墨印刷区域同时具有良好附着力。另一种光油涂装工艺是光油直接涂在湿的油墨表面，油墨为光固化性质，在光油涂装完成后，光油与油墨可一次性经紫外线辐照固化。该工艺的潜在危险是湿油墨和湿光油可能相互渗透扩散，油墨印刷图案和字样可能被破坏。有时印刷所用纸张表面已经过封闭、上光处理，UV光油在这类纸质上的流平、黏附性能可能会下降，涂料黏度较低且对纸张的润湿流平性不好时，将导致固化膜光泽度降低。经验显示，高黏度涂料对底材的润湿效果相对较好，但流平速率变慢，快速固化后，可能会留下辊轮印纹，而且，黏度较高的光油，涂展层往往较厚，光泽饱满度增加，但柔顺性、涂装成本等方面会发生变化，所以对配方性能及涂装工艺需要综合权衡。有些厂家为防止低黏度光油向纸质内部渗透，在涂装光油之前，先预涂一层封闭性底油，该底油为高分子稀溶液，可以是水性，也可以是油性，涂膜后挥发较快结膜。合适的底油还可以增强UV光油的附着性能，底油的封闭作用能防止光油渗透污染纸张背面，特别是在商标印刷上光产业中，保证商标纸顺利粘贴到商品上，例如酒瓶、酱油瓶的瓶贴等等。关于亚光、磨砂光油的调制关键在于消光材料的选择和挥发性溶剂的性能，涂层的厚度对磨砂效果的好坏也有较大影响，具体涂装时需要自行调试，确定最佳膜厚。

根据应用目的，纸张上光油光固化后的表面再黏附性能有时需加以考虑，应用于包装纸盒上光时，大面积平面纸板经印刷、上光固化后，进行切割、折叠，于待粘接部位涂胶、贴合。如果光油配方中含有有机硅类助剂，则固化表面极性较低，对多数常用胶黏剂的亲和力较差，粘接效果不好。故此，在这类应用场合的纸张上光油应尽量不用有机硅氧烷类的助剂，或者谨慎选用。为增强装饰效果，某些场合需要在光油固化面上局部加贴铝箔，含有硅氧烷组分的上光油将影响这一工艺，导致粘贴失败。从商品销售者的角度来看，希望被涂压敏胶的价格标签能够临时贴附于商品包装盒上，顾客可以轻易剥去标签，这就要求固化光油表面具有一定弱极性，对压敏胶的黏合力较弱，使用少量硅氧烷类助剂有助于获得此性能。

气味问题常常也是光油用户所关心的，光油固化后的气味主要来源于光引发剂、活性胺、杂质及某些可能转化不完全的单体，例如丙烯酸异辛酯本身气味较大，如在固化膜中未反应残留率较高，也可能产生较重的刺激性气味。活性胺一般过量使用，固化完成后，活性胺残留量较大，也是固化膜气味的可能来源之一，选择可参与交联的活性胺有助于消除固化膜的气味。

纸张上光油的应用底材基本都是软质可折叠的纸质材料，要求光油固化后具有相当高的柔顺性，聚氨酯丙烯酸酯虽可提供优良的柔韧性，但成本偏高，难有市场竞争力。廉价的乙氧基化TMPTA、丙氧基化甘油三丙烯酸酯等多官能柔性单体基本满足固化膜的柔顺性要求，同时保证光固化速率；环氧丙烯酸酯树脂可赋予固化涂层足够的附着力及硬度等性能。

(2) 各类纸张上光油

纸张上光油按其涂装工艺分为辊涂、平印及丝网漏印3大类，其中以辊涂工艺应用较为广泛，光油消耗量也最大，后两者均为局部上光工艺，用于承印面的局部装饰。涂装工艺不同，涂料的性质也有所区别，主要表现在黏度、流变性等方面。表6.4-9是传统辊涂上光油的配方。

表6.4-9 辊涂纸张上光油配方

组　分	比例(质量分数)/%	组　分	比例(质量分数)/%
环氧丙烯酸酯（含有20%TPGDA）	18.4	叔胺单丙烯酸酯	10.0
TPGDA	55.4	均裂型光引发剂	1.0
3EOTMPTA	10.0	流平助剂	0.2
二苯甲酮	5.0		

该配方的活性稀释剂含量较高，25℃下的涂4杯黏度为45～50 s，属低黏度涂料，辊涂完成后，涂层可在数秒钟内达到理想流平效果。配方中环氧丙烯酸酯提供固化膜对纸张的附着力；TPGDA主要发挥一般活性稀释剂的作用，降低黏度；3EOTMPTA为柔性多官能单体，所起作用包括降低涂

料黏度、增加固化膜柔顺性、提高光固化速率等；二苯甲酮/叔胺引发体系活性不高，但成本较低，均裂型光引发剂以 HMPP 成本稍高，光引发活性也较高，二者复配，可降低成本，并满足较快的光固化速率，同时还可发挥二苯甲酮的深层吸光特点，使涂层固化较为均匀彻底，涂膜底层固化完全，有利于增进附着力；配方中不主张用游离的活性胺，它的残余物会导致气味、迁移等问题，在固化膜层中迁移、聚集，往往造成膜层发花，光学效果不均匀，影响罩光美观程度，接有丙烯酸酯基团的活性胺可参与聚合交联，未反应的叔胺被固定在交联网络中，抑制涂层发花，同时减轻固化膜的氨臭味，该官能化活性胺可由二乙胺、二乙醇胺等仲胺与 TPGDA或HDDA按迈克尔加成反应制得；所用流平助剂虽为聚醚改性聚甲基硅氧烷，但因结构和用量小的缘故，该固化涂层仍具有表面再黏合性能，适用于 PVA 胶黏剂及铝箔贴合，如要获得较高的光滑表面，可添加丙烯酸酯化的聚硅氧烷助剂，例如 Photomer 7020、Ebecryl 1352 等，用量推荐为 0.1%～1.0%，用量较高时，固化表面失去再黏合性能。

相对于辊涂型光油，丝网漏印型纸张上光油黏度较高，且常常具有触变性，以满足适印性。黏度较高，印后流平相应需要更长时间，涂装效率下降，但丝印工艺过程本身就已降低了生产效率，因此，丝印上光技术对生产效率要求不可能太高，主要目的是获得承印面上的局部印刷装饰效果。表 6.4-10 是一丝印纸张上光油的参考配方。

表 6.4-10　丝印纸张上光油配方的典型配方

组　　分	比例（质量分数）/%	组　　分	比例（质量分数）/%
环氧丙烯酸酯	46.0	均裂型光引发剂	1.0
TPGDA	16.5	胺改性丙烯酸酯	21.0
3EOTMPTA	10.0	流平助剂	0.5
二苯甲酮	5.0		

配方中环氧丙烯酸酯比例较大，涂料黏度达 800～1 000 mPa·s（20℃），高用量的环氧丙烯酸酯赋予固化膜良好的附着力，其较硬的特点可通过 TPGDA 和 3EOTMPTA 缓和，总体柔韧性不如表 6.4-10 所示的辊涂配方。均裂型光引发剂主要从 HMPP、HCPK 和 DMPA 几种常见光引发剂中选择；活性胺可采用单胺丙烯酸酯或双胺丙烯酸酯，防止固化涂层发花；流平助剂多为聚醚改性的聚硅氧烷，低用量的流平助剂可使固化膜具有再黏附性能，也有专家建议采用非硅氧烷类的聚丙烯酸酯类流平助剂，可比较稳妥地获得良好的表面再黏附性能。丝印光油黏度较大，施工过程中可能会产生气泡，必要时可添加消泡助剂。平印光油适合于油墨平版印刷系统，金属平印版固定于转辊上，由液槽蘸取光油，根据亲油-亲水原理，光油只在平印版的设定图案区域内有附着，经中间橡胶辊转印到承印纸品上，形成特定区域的上光效果。对于包装纸盒，该工艺可以在不牺牲生产效率的前提下，轻易控制上光区域，留出纸板待涂胶黏合的区域，不涂覆光油，保证对 PVA 等胶黏剂的黏附亲和性能。这种工艺条件下，纸品光油的配方较为灵活，无需就硅氧烷类流平剂和固化膜再黏附性能之间的矛盾而为难。平印工艺生产效率高，在同一台平印机上可进行油墨的多色套印，于一台平印机内各色油墨套印单元之后安排光油平印、光固化单元，可实现油墨印刷和上光固化的一体化工艺。如果这里的套印油墨为溶剂型的，则存在溶剂挥发的问题，UV 光油涂附于其上，固化干燥时，可能导致罩光层光泽度降低。好在纸品多为吸收性界面，可减轻溶剂向光油涂层的扩散挥发。降低油墨层厚度，减小挥发性溶剂总量，有助于加速油墨干燥，并保证罩光油的光泽度。油墨含有的蜡质和硅氧烷类助剂将导致光油对油墨的亲和润湿效果，黑色油墨会降低光油的固化速率。如果套印油墨为光固化性质，则可在油墨、光油套印完之后以强光辐照，一次性固化。一般而言，针对溶剂型油墨，套印光油应具有相对较低黏度，如 1 000 mPa·s 左右，这样容易使膜层较薄，利于油墨溶剂挥发干燥；针对 UV 固化油墨的套印光油可以提高黏度，使光油膜厚增加，罩光效果更饱满。平印光油配方可参考前面两类光油，根据工艺需要和质量要求做适当调整。

除以上几种工艺的纸张 UV 光油外，还有模仿凸印和凹印工艺的 UV 上光油，由于其尚未具有突出优势，实际生产上应用还不广泛。

3.4　塑料涂料

大多数塑料原胚制品为挤塑或压塑成形，在受热挤压过程中，原料中微量空气或挥发性杂质可能逸出到表面，形成较多“火山口”等微观缺陷，导致表面光泽度较低，美观程度较差。另外，多数常规塑料制件耐磨、耐溶剂性能不高，容易刮伤、起雾、表面受损等，因此需对塑料制件进行表面装饰及保护。光老化性能较差的塑料材料还可通过光稳定化的 UV 涂料进行涂覆保护，防止或延缓塑料基材的老化，这对经常处于户外使用和长期受日光、人工短波光源（例如日光灯）照射的场合尤为重要。塑料基材的种类很多，化学和物理性质也各不相同，就力学性能而言，可分为硬质和软质塑料；就表面性质可分为极性和弱极性。常见的塑料材料包括聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯、ABS 塑料等，成分相同或相近的塑料在物理性能方面可能不同，聚苯乙烯除普通的较脆品种外，还包括高抗冲聚苯乙烯；聚乙烯材料又包括较硬的高密度聚乙烯和较软的低密度聚乙烯。聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯等材质的塑料表面具有一定极性，UV 涂料在其上的黏附性问题容易解决；聚乙烯和聚丙烯材料表面极性很低，对 UV 涂料附着性能一般较差，常常需要先对塑料进行火花放电、腐蚀等极性化处理，或在 UV 涂料配方中添加附着力促进剂，例如氯化树脂对增强聚丙烯的附着力有改善作用。塑料材料性质不同，所适用的光固化涂料配方也将有所区别。

平面状塑料制件，包括管材，可采用辊涂方式上 UV 光油，立体异型塑料制件宜采用喷涂上油。总体来说，塑料 UV 上光油的黏度不高，约为数百毫帕·秒。涂料的流平性要求较好，因为塑料涂装生产多为流水化作业，生产效率高，要求涂料能在几秒钟之内流平，保证光固化后获得较高质量的装饰效果。因此，塑料 UV 涂料配方中经常添加少量硅氧烷类的流平助剂，而且可参与交联的流平助剂颇受欢迎。硅氧烷类流平助剂选用不当，或用量过大，不但成本剧增，还可能导致固化涂层的附着力下降，过多的硅氧烷结构富集在涂层表面，自由能大大降低，防污、增滑等方面的性能增加，但涂层的再黏附性能严重恶化，比如烫金、贴铝箔等工序可能失败。有些塑料制件在成形后就进行文字和图案的油墨印刷，然后再上光油。光油涂层所接触的基材质地不均匀，有的部分和塑料直接接触，有的部分是和油墨接触，如果油墨配方不含蜡粉或硅氧烷等弱极性的助剂，则 UV 光油对油墨印刷部位的润湿性以及固化后的附着力一般不是大问题。有的塑料制件在挤出成形时为防止与模具的粘连，在塑料配料中添加了石蜡，或在模具中刷涂了脱模硅油，塑料件表面附有这些弱极性物质，不利于光油的润湿；涂料黏度较低及涂层较薄时，容易发生液膜收缩，即使可以较好成膜固化，附着力也很可能较差。遇有此类情况，最好在挤出成形工艺上作改进，尽量减少或避免使用石蜡和硅油。表面打磨或溶剂清洗可以改善附着力，但生产效率降低。基于相似相容原理，光油配方中添加具有长链烷基的单体可提高对聚烯



烃塑料的附着力，活性稀释剂 HDDA 具有这样的特性。塑料的底色以及油墨颜色对光固化过程也有影响，特别是黑色等较深的颜色将降低光油固化速率，黑色底材可吸收大部分穿过涂层的紫外光，使紫外光在界面发生反射再次进入涂层的机会减小，而白色底材的反光性能相对较好，涂层固化速率略高。对装饰性要求较高的场合，除注意流平、增光外，固化层的黄变问题应当给予更多关注，涂料配方中最好不含活性胺促进剂，而在树脂、光引发剂活性等方面下功夫，克服表面氧阻聚问题。

有些塑料制件涂装固化后对耐磨、抗刮花性能要求较高，可以考虑添加硅氧烷类的增滑剂，减小表面摩擦因数，提高抗刮性能。但作为 PVC 地板涂料，如果表面摩擦因数太低，地板太滑，则不受用户欢迎。此时可从协调固化膜硬度和柔韧性着手，合理调配硬性树脂（单体）和柔韧性树脂的配比，并采用适当无机填料，增强耐磨性。涂料中含有纳米级二氧化硅粒子时，耐磨性将显著提高，纳米级二氧化硅可以是粉体直接分散到配方中，也可以走溶胶-凝胶工艺路线，原位获得纳米级二氧化硅在树脂中的分散体。

表 6.4-11 为适用于地板的 PVC 地板涂料配方。

表 6.4-11　PVC 地板涂料配方

组　分	比例(质量分数)/%	组　分	比例(质量分数)/%
脂肪族聚氨酯丙烯酸酯	70.0	二苯甲酮	5.0
N－乙烯基吡咯烷酮	10.0	均裂型光引发剂	1.0
芳香族单官能丙烯酸酯单体	9.0	流平助剂	1.0
丙烯酸酯化叔胺	4.0		

配方中大量使用脂肪族聚氨酯丙烯酸酯，为固化膜提供足够的柔韧性和综合机械强度；硬度可由含芳环的单官能丙烯酸酯单体固化提供，同时单官能单体聚合速率相对较慢，可在固化交联过程中起到缓和应力收缩的作用，降低固化膜内应力，有利于提高附着力。*N*－乙烯基吡咯烷酮为优良的活性稀释剂，降黏效率高。

NVP 和芳香族单官能丙烯酸酯共同作用，使高黏度的聚氨酯丙烯酸酯由数万毫帕·秒降至几千毫帕·秒。丙烯酸酯化叔胺、二苯甲酮及均裂型光引发剂组成复合引发体系，均裂型光引发剂可从 HMPP 或 HCPK 中选择。该配方 20℃下黏度为 4～5 Pa·s，固化膜光泽度约为 82%，属高光型饰面。添加硅微粉消光剂，并适当减少光引发剂比例，控制光固化速率不致太快，保证硅微粉在树脂交联固化过程中逐渐向涂层表面迁移聚集，可获得亚光型固化膜。但涂料黏度将上升，需要适当减少高黏度树脂用量，并增加活性稀释剂 NVP 的比例，以降低黏度。添加硅粉消光剂后，涂层的耐磨性能也显著提高。

基于双酚 A 的聚碳酸酯塑料具有优异的光学物理性能和冲击强度，常用作制造光盘、光学器件等。但聚碳酸酯材料耐磨、抗刮伤性能及抗溶剂性能较差，光老化过程中容易黄变，因此有必要对其进行涂装保护。适用于聚碳酸酯的 UV 涂料要求附着力好，对耐磨、抗刮伤、抗冲击、抗光老化性能要求较高，而且涂层还要能对被涂的聚碳酸酯进行防光老化保护。表 6.4-12 为一适合于聚碳酸酯保护的 UV 涂料参考配方。

表 6.4-12　聚碳酸酯的 UV 涂料参考配方典型配方

组　分	比例(质量分数)/%	组　分	比例(质量分数)/%
基于 HDI 的氨酯六丙烯酸酯	2.50	乙基溶纤剂	62.41
双季戊四醇五丙烯酸酯	28.11	DMPA 光引发剂	0.62
N－环己基马来酰亚胺	6.25	流平助剂	0.10

表中的氨酯六丙烯酸酯为高官能度预聚物，基于 HDI 的氨酯结构具有软链段，可向固化膜提供较好的柔韧性，对聚碳酸酯塑料的附着力良好。高官能度的聚氨酯丙烯酸酯和双季戊四醇五丙烯酸酯保证体系较快的固化速率，并可提供高交联度网络，这是获得良好耐磨性能的因素之一。*N*－己基马来酰亚胺可能向固化膜提供自由体积，避免固化太快，产生过高内应力，不利于获得良好附着力。乙基溶纤剂对树脂具有优秀的溶解稀释能力，有助于涂层流平；具有适宜的挥发性，有助于形成较高光泽面。但该溶纤剂具有毒害性，在某些发达国家已经限制使用。DMPA 光引发剂的活性虽然较高，但光解产物容易导致黄变，可考虑改用 HCPK 等 α－羟烷基苯酮类光引发剂。此配方主要为聚碳酸酯提供耐磨、抗刮伤的高硬度保护层，并不能阻挡外界紫外光进入聚碳酸酯本体，起不到抗光老化作用。聚碳酸酯用 UV 涂料使用溶解力强、挥发适度的惰性溶剂，能够对塑料底材产生微侵蚀作用，有助于提高涂层附着力。故工艺上常在涂料涂展后，于 40～60℃留置几分钟，使部分溶剂有足够时间渗透入塑料表面，同时部分溶剂挥发，帮助流平。

聚碳酸酯塑料透明度高，折光性能好，常用作光学器件材料。涂装 UV 涂料后，涂层除提供耐磨、抗刮等保护性能外，还需具备较高的透光性。防止涂层雾化的方法是在配方中使用乙氧基化改性的丙烯酸酯单体，并在较低温度下涂装。例如浸涂工艺，先使塑料件本身温度下降，然后辐照固化，雾度可以大大降低。采用硅酸酯溶胶-凝胶工艺，可获得含有 SiO_2 纳米粒子的光固化配方，固化膜耐磨性能优越；含有硅氧烷偶联剂的配方对聚碳酸酯的附着力较高，特别是可参与交联反应的硅氧烷偶联剂 KH－570，硅氧烷偶联剂与硅微粉填料配合使用，SiO_2 粒子表面被偶联剂包裹并牢牢固定在交联网络中，对提高固化膜耐磨性大有益处。涂层的抗光老化保护功能可通过添加吸光性光稳定剂实现，汽巴公司的 Tinuvin 系列产品包含这类光稳定剂。

聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）是常见的有机玻璃材料，具有良好的透光性和机械强度，使用过程中容易磨花、起雾，对化学品的抗蚀能力不高，涂覆一层 UV 耐磨、抗蚀保护涂层很有必要。

表 6.4-13 为适用于 PMMA 中补强板材的 UV 涂料。

表 6.4-13　PMMA 板材保护配方

组分	比例（质量分数）/%	组分	比例（质量分数）/%
双季戊四醇六丙烯酸酯	30	硅氧烷偶联剂 KH-570	0.70
TMPTA	30	Catloid OSCAL－1432	1.0
EDGDA	20	HCPK（Irgacure 184）	2
糠醇	5	硅酮表面活性剂 Y7002	0.03

该涂料固化膜具有高耐磨特点，硅胶粉 Catloid OSCAL－1432与硅氧烷偶联剂协同作用，赋予固化膜高耐磨性能。配方不含反应性树脂，高官能度的几种单体交联固化将产生较大收缩应力，但大量硅胶粉的存在，可抑制固化收缩，缓和内应力，使附着力不致恶化；糠醇溶剂主要用来降低黏度，同时因其环状结构，残留在固化膜中对硬度可能不会产生较大副作用。

聚乙烯材料在包装产业上应用相当广泛，大多需要经过成形加工、印刷、上光保护等工序，例如牙膏皮、化妆品软管等，产量很大。这些包装材料挤出成形时，考虑到以后的印刷适应性，表面都不会做得很光滑，经油墨印刷后，仍然缺乏美感，涂装一层 UV 光油，固化后可获得高光泽、亚光、磨砂等装饰效果。聚乙烯的惰性表面决定了 UV 涂料很难直接在其上获得良好的附着力，这也是常见塑料中较为特殊的一类，不仅在于其表面能较低，缺乏足够的极性结构；



而且丙烯酸酯单体很难对它产生微渗透、溶胀。工业上，为解决在聚乙烯材料上的附着力问题，常在印刷、涂装前，对聚乙烯进行火花放电处理，使其表面带电荷，同时，惰性的C—H结构部分转化成极性的羟基、羧基、羰基等氧化结构，聚乙烯表面与极性树脂、单体的亲和性增加，涂料附着力增强。适用于软质聚乙烯材料的UV光油对固化膜的柔韧性要求较高。该类光油一般的调制基础是同时使用环氧丙烯酸树脂和聚氨酯丙烯酸酯作为主体树脂，平衡固化膜的柔顺性和硬度，并发挥环氧丙烯酸酯出色的黏附性能，也可以考虑使用性能适宜的聚酯丙烯酸酯作为主体树脂。

此种场合下一般不需要添加无机填料补强，否则，固化膜的柔顺性可能受影响，但要获得消光磨砂效果时，则另当别论。即使经过火化放电处理过的聚乙烯材料，也不能保证UV涂料就可以在其上轻易获得较好的附着力，从以下两个方面着手，或可解决附着力问题：①采用表面能较低的树脂或单体，强化涂料对聚乙烯底材的表面润湿；②降低固化收缩率。

表6.4-14就是基于这种考虑设计的聚乙烯UV涂料参考配方。

表6.4-14　低表面能UV涂料参考配方

组　分		比例（质量分数）/%
CN704	丙烯酸酯化聚酯附着力促进剂	39.9
CN965	脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯	15
SR9003	丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯	31
CN386	丙烯酸酯化活性胺	6
CN385	苯甲酮	4
Irgacure 184	光引发剂	1
FluoradFC430	流平剂	0.1

配方中的丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯(2PONPGDA)具有相对较低的表面能，利于涂料对聚乙烯底材亲和、润湿。虽然2PONPGDA的表面张力在所有可选丙烯酸酯稀释剂中不是最低的，但PONPGDA是少数几个兼具低表面能、高聚合活性、低固化收缩、高柔顺性的活性稀释单体之一。表6.4-15为适合于软质聚乙烯参考UV光油涂料配方。

表6.4-15　软质聚乙烯光油涂料配方

组　分	比例(质量分数)/%	组　分	比例(质量分数)/%
Photomer 5018	29	二苯甲酮	3
HDDA	10	HMPP（Darocur 1173）	3
三乙二醇单苯基醚丙烯酸酯	20	三乙醇胺	2
3EOTMPTA	33		

配方中Photomer 5018为脂肪族聚酯四丙烯酸酯低聚物，相对分子质量约为1 000，主要特点是固化后的坚韧性出众，单独聚合的速率难以和环氧丙烯酸酯相比，使用较多的3EOTMPTA三官能单体可提高固化速率，并赋予固化膜一定的柔顺性，还可降低涂料黏度，聚醚结构对改善附着力似乎没有太大帮助。三乙二醇单苯基醚丙烯酸酯与HDDA主要起活性稀释剂的作用，HDDA有助于改善涂层对聚乙烯材料的附着力。二苯甲酮体系的光引发活性远不如均裂型光引发剂HMPP，但和叔胺配合，可抑制氧阻聚，保证整个膜层的固化。三乙醇胺的存在会导致固化膜耐黄变性能降低，在品质要求较高的场合慎用。该配方黏度较低，固化膜光泽度达90%（60°），附着力和耐溶剂性能均好，铅笔硬度6H，可耐180°弯折，表明柔韧性高。值得一提的是，随着对光油品质的要求越来越高，很多常规的传统树脂已不能满足需要，出于提高附着力、光泽度、光固化速率、力学性能、耐光老化性能等方面的需求，一些经过改性的树脂被越来越多地用在塑料装饰UV涂料上，很多原材料制造商提供有相关的产品性能描述，用户在设计配方时可参考这些资料。表6.4-16是适合于抗冲聚苯乙烯的UV罩光涂料参考配方。

表6.4-16　抗冲聚苯乙烯UV涂料配方

组　分	比例（质量分数）/%	组　分	比例（质量分数）/%
3EOTMPTA	85.5	*N*－甲基二乙醇胺	2
HDDA	9.5	Darocur 1173	1
二苯甲酮	3		

涂料黏度为80 mPa·s(25℃)，在一支120 W/cm紫外灯辐照按8 m/min速率固化，所得固化膜对抗冲聚苯乙烯有良好的附着力。虽然本配方不含预聚树脂，但以上两种单体对聚苯乙烯都会产生轻微的渗透溶胀作用，强化固化膜与底材的黏附性能。

3.5　金属涂料

UV金属涂料在金属标牌装饰、易拉罐加工、金属饰板制造、铝合金门窗保护及钢管临时涂装保护等方面有较广泛的应用。很多常用金属存在易腐蚀问题，表面容易污损，影响美观。金属铝，特别是铝箔或沉积在塑料、纸张上的铝膜质地较软，耐磨抗刮伤性能较差，铝合金异型材也存在类似问题，需要进行涂装保护。其他可以进行UV涂装保护的金属底材包括铜、铁、锡、铬等。真正的新鲜金属面有一定表面自由能，对涂层的附着力相对有利，实际上，很多金属在空气中易产生一层氧化膜，表面自由能相对降低，影响涂料的附着力。UV涂料应用于金属底材时常遇到的问题是涂层对金属的附着力不佳，如果没有添加特别功能的助剂，常规UV涂料对金属很难获得较理想的附着力，这可能与大部分丙烯酸酯化树脂和单体较高的固化收缩率有关系，固化收缩产生的内应力很大程度上反作用于膜层对金属底材的黏附力。另一个原因可能因为金属底材为致密表面，有机涂料无法渗透吸收，有效接触界面较低，不像纸张、塑料、木材等底材。解决涂层附着力的办法通常是在UV涂料配方中添加黏附力促进剂，常见的主要包括带有羧基的树脂、丙烯酸酯化的酸性膦酸酯、长链硫醇。其中硫醇气味太强，在装饰性场合基本无人采用，但硫醇对惰性极高的黄金表面有较强作用；而前两者在实际配方中应用甚广，已有几家厂商生产，如Degussa、Sartomer、Cognis等公司推出的高酸值羧基化树脂就是性能突出的附着力促进树脂，这些树脂一般推荐作为辅助性树脂，不能代替光固化树脂。丙烯酸的共聚物含有大量羧基，对钢管保护用的UV涂料有很好的黏附促进作用，此外，丙烯酸共聚物与钢管表面的油膜相容，可有效去除油膜对附着力的干扰。

磷酸化的光固化树脂也对金属产生较高附着力，例如磷酸化的环氧丙烯酸酯和聚酯丙烯酸酯等，磷酸基的引入可以用三氯氧磷、五氯化磷直接与树脂上的羟基作用，产生的HCl应当尽量除净，否则强烈腐蚀金属底材。酸性单体或树脂所含的酸性基团可对金属表面产生微腐蚀作用，并与表面金属原子或离子形成络合作用，加强了有机膜与金属表面的接着力。聚氨酯丙烯酸酯分子链上引入羧基，对金属的附着力增强。表6.4-17为一适合于金属铝材的UV涂料参考配方。

本配方以TDI－HEMA加成产物为聚结剂，向金属铝材提供黏附力。Megafac F－17为氟表面活性剂，有助于获得镜面效果，价格昂贵，用量很少。该涂料涂覆于ABS塑料表面，固化后沉积一层铝箔在UV涂料表面上，铝箔与涂层有良好的附着力。表6.4-18为基于蜜胺树脂的UV涂料参考配方。



表 6.4-17 金属铝材 UV 涂料

组　分	质量/份	组　分	质量/份
TDI－HEMA 全加成物 HDDA HCPK 光引发剂	80 20 4	Megafac F－17 二甲苯－甲苯－异丙醇等比例混合溶剂	0.5 120

表 6.4-18 基于蜜胺树脂的 UV 金属涂料

组　分	质量/份	组　分	质量/份
丙烯酸酯化蜜胺树脂 环氧丙烯酸酯	30 70	DMPA 光引发剂	2

丙烯酸酯化蜜胺树脂由 138 份丙烯酸羟乙酯/己内酯的加合产物与 39 份六羟甲基蜜胺反应制得，反应条件为 90℃、6 h，同时加入 0.05 份对甲氧基苯酚作阻聚剂。该涂料涂覆于钢材表面，固化后的附着力良好，铅笔硬度 3H，柔韧性优秀，没有添加蜜胺树脂的配方，则附着力等性能降低。

尽管我们可以通过添加附着力促进剂增强 UV 固化膜对多种金属的附着力，但固化膜的收缩内应力依然存在，影响抗冲、柔韧性等，特别在需要对涂装好的金属板材或卷材进行切割、冲压成形的场合，例如冰箱、洗衣机等家电金属外壳的生产加工，自由基聚合形式的 UV 涂料很难满足工艺要求。与之相比，阳离子光固化配方可以弥补这一不足。阳离子光固化配方以环氧树脂为主体材料，活性稀释剂可以从环氧单体或乙烯基醚中选择，常用阳离子光引发剂为硫鎓盐，聚合交联过程中环氧基团开环，固化过程不会出现体积收缩，基本没有内应力产生，有利于提高附着力，加上环氧树脂本身较高的黏附性能，因此，由阳离子光固化获得的涂层既有较高的黏附、抗冲性能，添加柔性的环氧稀释单体和多元醇聚合促进剂又能使固化膜获得较好的柔韧性，同时还有助于提高冲击强度。此外，金属防腐保护、耐磨、抗刮等性能也要求较高，合理选择防腐助剂能大大提高防腐效果，特别是在涂层出现细小刮伤时，仍能阻止金属底材腐蚀面的扩大。关于这一方面，汽巴公司生产的相关防腐助剂可供参考。涂料的阳离子光固化涂料除用于金属板材、卷材涂装外，还应满足着色固化的要求，而加入的颜料容易对硫盐阳离子光引发剂产生光屏蔽，并用少量光敏剂可在颜料存在下活化硫鎓盐引发剂。阳离子光固化涂料在金属导线绝缘保护等方面有重要应用价值。

阳离子金属涂料另一个大量应用的场合是金属罐外壁的涂装保护，国外于 20 世纪 70 年代开始这项工艺的研究，其中，仅美国 Coors 制罐公司 1988 年的罐体 UV 涂装生产速率达到 1 500 个/分钟，而且其 UV 涂装生产线的体积不及溶剂漆涂装生产线的 1/3。该项罐体涂装生产规模在世界其他地区还在不断扩展。金属罐 UV 涂料同样需要多种颜色配方供选择，表 6.4-19 是一个针对金属罐涂装的简单着色配方。

表 6.4-19 白色金属罐 UV 涂料配方

组　分	比例（质量分数）/%	组　分	比例（质量分数）/%
脂环族环氧树脂（CY 179） 钛白粉	57 40	三芳基硫鎓六氟磷盐 光敏剂	2.25 0.75

脂环族的环氧树脂因为结构中不含芳基，但含脂环结构，不仅比缩水甘油型环氧光聚合速率快，而且所形成的交联网络柔性增强，固化膜脆性降低，柔顺性改善；钛白粉赋予漆膜高遮盖力的白色，但其透光窗口一般在 380 nm 以上，如使用常规硫鎓盐光引发剂，根本不能有效吸光，聚合固化失败。添加少量 ITX 等光敏剂，可在长波窗口处吸收光能，并将能量传递给硫鎓盐，间接激发光引发剂。毛坯罐可以从可锻铸铁卷材压焊而得，罐体为简单圆筒，经底涂、油印、上光后（也可能是色漆与油墨套印），在两端压合盖板；形成完整封闭罐体，此工艺称“三件套”制罐工艺，例如市场上见到的八宝粥罐；也可以从铝合金板冲压而得，底部与罐壁是一个无焊缝整体，对开口端进行抽拔，同样经底涂、油印、上光后，压合一端盖板形成封闭罐体，此工艺称“两件套”制罐工艺，例如盛装软饮料的易拉罐等。不论哪种制罐工艺，可以看出，都对罐体涂层的附着力、冲击强度和耐磨性有较高的要求。罐体盛装食品、饮料前，由于要在内壁涂覆一层保护膜，经高温固化并杀菌，因此还要求外壁的涂层耐热性能优良。罐体外壁的底涂、油墨及光油都可以按光固化工艺完成，但从安全无毒的立场来看，要调制出满足以上涂层性能，又符合卫生安全标准的 UV 涂料和油墨并非易事。

3.6 光固化水性涂料

3.6.1 水性 UV 固化涂料的一般组成

水性 UV 固化涂料大体上包括含不饱和官能团的基料树脂、光引发剂、表面活性剂或其他分散稳定剂、填料等。

(1) 基料树脂

固化膜的性能主要由基料树脂决定。UV 固化水性涂料的基料多以常见树脂进行不饱和官能化而得。常见的官能化基料树脂有以下六种。

1) 不饱和聚酯　用于光固化水性涂料的不饱和聚酯，其主链段与传统的不饱和聚酯类似，同样是以二元醇或多元醇与马来酸酐进行酯化反应制备。为了使树脂具有亲水性，可以利用二元醇引入亲水结构，如采用聚乙二醇，用含光活性基团的酸或醇封端则可获得光活性。

2) 聚氨酯丙烯酸酯类　这是目前研究得最多的体系，与一般的聚氨酯丙烯酸酯的差别仅在于如何在分子中引入亲水性的结构。与上述不饱和聚酯相似，亲水性结构一般可利用二元醇单元引入。例如可利用聚乙二醇引入非离子型的亲水链段；利用二羟甲基丙酸（DMPA）作为二元醇，则引入羧基，得到离子型的自乳化树脂。光活性基团可以通过（甲基）丙烯酸羟乙酯（HEA 及 HEMA）的羟基与聚氨酯末端异氰酸酯基（—NCO）反应引入，也以利用丙烯酸与端羟基聚氨酯的羟基进行酯化反应得到。

3) 丙烯酸酯化聚丙烯酸酯　丙烯酸酯化聚丙烯酸酯具有价廉、易制备、涂膜丰满、光泽度好等优点。一般可用丙烯酸与各种丙烯酸酯共聚引入亲水性的羧基，用（甲基）丙烯酸羟乙酯或（甲基）丙烯酸缩水甘油酯共聚引入羟基或环氧基以便进一步引入丙烯酰氧基，从而获得光活性。例如，由丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚得到二元共聚物，产物与丙烯酸反应引入光活性基团。

4) 聚酯丙烯酸酯　以不同多元醇和多元酸合成的聚酯丙烯酸酯，如果保留一定的羧基含量，可以得到不同的水溶性的树脂，通常要获得好的水溶性必须至少有 6%～7% 的亲水性基团，其相对分子质量在 640～3 000，固化产物具有较好耐溶剂和耐水性。但是以最少的水量获得适合的涂布黏度仍然是一个问题。

5) 环氧丙烯酸酯　水性环氧丙烯酸酯是利用环氧丙烯酸树脂中的羟基与马来酸酐或偏苯三酸酐等亲水性化合物反应，引入亲水基团，以胺中和而得到的。

6) 杂化体系　丙烯酸酯体系和聚氨酯丙烯酸酯体系各有其优缺点，如果将它们简单共混则其优点并不能互补，例如其抗拉强度小于两者按比例的加和值。有人研究了两者形成互穿网络的所谓“杂化”体系，得到了互补甚至协同的效果。



丙烯酸酯化丙烯酸树脂可以是水溶性的，也可以乳胶形式直接使用，这取决于聚合物链上亲水基团—COOH的含量。

对于水溶性、自乳化或水溶胶形式的基料树脂，其中的亲水基团可以是阳离子型（氨基或季铵盐基团）、阴离子型（羧基或磺酸基）和非离子型（聚氧乙烯链等）。

上述几类树脂中，聚氨酯的综合性能较佳，它通常可以制成水溶胶分散型，丙烯酸树脂乳液许多性能不及聚氨酯丙烯酸酯，其主要优势在于价格较低。

（2）表面活性剂

外乳化型水性UV固化涂料须使用表面活性剂。阴离子表面活性剂，尤其是长链脂肪酸与长链烃磺酸的铵盐常用作水性涂料的表面活性剂。但表面活性剂因其与固化膜的相容性问题，易富集于固化膜表层，并有易渗透性和易萃取性，有损于膜的性能，也容易引起卫生安全问题。较好的解决办法是采用可聚合表面活性剂，使之参与UV固化交联过程而固定在固化膜中。

（3）光引发剂

光引发剂是涂料膜能否进行UV固化的关键。对于UV固化水性涂料，光引发剂应重点考虑以下几点：

1）与水性化树脂高度相容，分散性好，不仅在湿体系中要相容，更关键的是在固化前的干膜中分散均匀；

2）具有低的水蒸气挥发度（随水分蒸发而一起挥发的程度）；

3）在水相中有较高的反应活性；

4）黄变性较小。

从相容性的角度考虑，采用有一定亲水性或水溶性的光引发剂对固化结果有利。特别对水溶性的UV固化体系，有必要使用水溶性光引发剂。值得注意的是，目前UV固化水性涂料配方中所用的光引发剂并非完全是水溶性的，对于乳化分散体系或悬浮分散体系，继续使用某些传统的光引发剂，也有可能达到与树脂相容的目的。出于价格和相容性的考虑，目前在配方上得到广泛应用的水溶性光引发剂种类不多，水中溶解度为1.7%的Darocur 2959等少数几种水溶性光引发剂被广泛接受。关于水溶性光引发剂，当前的基础研究报道多于应用，将具有羟基和羧基侧基的丙烯酸树脂与含有残留异氰酸酯基的聚氨酯丙烯酸酯进行接枝反应，经胺中和后，加水，共沸蒸除有机溶剂，得到丙烯酸树脂接枝聚氨酯自乳化水性体系。在光引发剂作用下，UV固化膜的附着力、硬度、柔性、耐溶剂指数、光泽度、抗冲击强度等指标均可达到较满意程度。而丙烯酸树脂与聚氨酯共混后的UV固化膜脆性很大，易破裂。同时，将多羟基胺连硫杂蒽酮亲水性光引发剂应用于自乳化UV固化体系，发现无论在自乳化体系，还是在固化前干膜中，其分散性都大大优于商品化的季铵盐硫杂蒽酮光引发剂，且固化膜的硬度和耐溶剂性能也较好。钛白着色对上述多羟基胺连硫杂蒽酮光引发剂的引发活性影响不大，固化膜的硬度和耐溶剂指数等无较大变化。

3.6.2 UV固化水性涂料的应用领域

UV固化水性涂料可用作塑料清漆、罩印清漆、光聚合物印刷版、丝网印刷油墨、凹版及平版印刷油墨等。许多高品质的印刷都采用多色叠印工艺，涂层的低干膜重指标很重要，低固含量的UV固化水性涂料能满足这一要求。UV固化水性涂料在木材涂饰行业亦有较高的应用价值。

3.7 光固化粉末涂料

3.7.1 光固化粉末涂料的原料选择

光固化粉末涂料一般是由UV固化树脂、光引发剂（或光敏剂）、颜料和填料、助剂（如流平剂、消泡剂、消光剂等）组成。主体树脂和光引发剂的选择更为重要，它们决定涂料的基本性能。粉末涂料配方要求主体树脂和光引发剂等原材料必须是固态的，应保证配方中的溶剂含量低于0.3%，以防止粉末结块，影响使用。

（1）UV固化树脂的选择

树脂是光固化粉末涂料的主要组成部分，是决定涂料性质和涂膜性能的主要物质。树脂选择的好坏，决定粉末涂料产品的质量。在选取光固化粉末涂料用树脂时应满足两个基本条件。第一，树脂的玻璃化温度 T_g 必须高于50℃。粉末涂料要求在室温储存条件下，能保持粉末的稳定而不发生结块是基本要求，为此，要求树脂具有较高的软化稳度，软化温度用玻璃化温度衡量，一般要求树脂的玻璃化温度达到或高于50℃，才能满足储存要求。第二，树脂在固化温度下应该具有较低的黏度，以便于涂料的流平。光固化粉末涂料是靠静电引力把粉末吸附到被涂物上去，然后在物件表面熔融流平，由于粉末粒子之间存在着张力，在一定的温度下烘烤时，熔融黏度高的树脂不易流平，而熔融黏度低的树脂容易流平，从而得到平整均匀涂膜。因此，从UV固化粉末涂料的熔融流平性考虑，在满足UV固化粉末涂料涂膜性能的前提下，树脂的熔融黏度越低越好。另外还要求，当加热温度高于树脂熔融温度时，树脂的熔融黏度迅速下降，有利于低温下进行涂装。

要满足以上两个条件，在合成光固化树脂时，要遇到很大的挑战，例如，选用氨基甲酸酯丙烯酸酯作为UV固化树脂，玻璃化温度要高于50℃，则一般NCO/OH反应温度在80℃左右，黏度很大，几乎无法进行操作，升高反应温度，双键很可能聚合而发生胶化。因此在反应体系中，必须加入一定量的溶剂才能使反应顺利进行，而最终产物中溶剂含量必须小于0.3%（如大于此值，则粉末涂料储存中易结块），这样一来，怎样脱除树脂合成中所加入的溶剂就成问题。正是由于有这些问题，用于UV粉末涂料的树脂类型受到很大的限制。目前比较常见的是不饱和聚酯树脂，因为马来酸酐的缺电结构保证了不饱和聚酯可以在高温、较低黏度下进行缩合，不必担心双键打开引起的胶化问题。

自由基在通常情况下不能引发缺电子的马来酸的双键聚合反应，如不加交联剂，这种采用不饱和聚酯作为主体成分的UV固化粉末涂料不会在UV光照下发生自由基聚合，组成涂膜的仅仅是组分不饱和聚酯，物理力学性能很差。交联剂一般采用带电子的乙烯基醚官能团的固态化合物。由不饱和聚酯和乙烯基醚官能团固态化合物两种聚合物组成的固化体系作为UV固化粉末涂料的基料，在UV辐射下，光引发均裂产生的自由基引发富电子的乙烯基与贫电子的顺丁烯二酸酯或反丁烯二酸酯（马来酸酯或富马酸酯）基团交替共聚，从而得到交联网状结构的涂膜。

采用不饱和聚酯很难获得在100℃左右就可熔融流平的UV粉末涂料，这是因为粉末储存性的要求，我们必须保证树脂的玻璃化温度 T_g 高于50℃。为了得到在100℃以下就可以熔融流平的UV粉末涂料，基料不能用类似于不饱和聚酯的非结晶型树脂。如果采用结晶化合物树脂作为基料则可以解决这一问题，如一种树脂的结晶温度为80℃，则在80℃以上它就会变成低黏度的液体，这与非结晶型树脂在以上条件下的流动状态完全不同。利用对称性我们可以较容易地合成结晶性的树脂，如采用3,3－二甲基－4,4′－双苯基二异氰酸酯与丙烯酸羟酯可以制得一种含不饱和活性双键的结晶性化合物，熔点为50℃左右。这类树脂由于在结晶温度下黏度很低，极易流挂，通常会将它与一部分普通的非结晶型树脂并用来调整涂膜的流动状态。

用非结晶型树脂和具有适宜熔点的结晶性单体的混合物形成的体系，在理论上会具有理想的流动性。这样的体系为半晶质聚合物，具有玻璃区和结晶区，因此相应地具有玻璃化温度（T_g）和熔点（T_m）。体系中这种结晶成分能在显著

降低熔融黏度的同时仍能够保持良好储存稳定性。而非结晶成分则决定了黏度降低的程度，以避免出现流挂问题。将结晶单体与非结晶单体树脂以不同的比例混合，进一步制成可适用于UV固化粉末涂料的低聚物，其T_g和官能度可通过所用结晶单体的比例来调整。

与丙烯酸半晶质聚合物类似的聚酯树脂的结晶聚合物，半晶质聚合物丙烯酸化后用于UV固化粉末涂料中也很成功。

目前可用于UV粉末涂料的聚合物树脂有：不饱和聚酯、不饱和聚酯/乙烯基醚氨基甲酸酯混合物、不饱和聚酯/丙烯酸酯混合物、甲基丙烯酸酯化的聚酯、丙烯酸酯化的超支化聚酯和特种固体环氧树脂等。

(2) 光引发剂的选择

对于光固化粉末涂料来说，熔融流平的涂层能否顺利交联固化，光引发剂起着关键的作用。在UV粉末涂料体系中，光引发剂必须满足：熔点要低于工作温度的固体化合物；当基料熔融时不挥发，不变黄，在熔融温度下是稳定的，以致它们不产生热引发化学反应。很少有专门针对光固化粉末涂料的光引发剂，通常都是在已有的光引发剂中选择合适的品种，如自由基光固化粉末涂料的光引发剂可以采用Ciba的Irgacure 651、Irgacure 2959和Irgacure 819等。阳离子固化体系则可采用铁芳烃、硫鎓盐、碘鎓盐等。

据报道，用于UV固化着色粉末体系，α-羟基酮类（AHK）和双乙酰氧膦化物（BAPO）类可获得最佳的综合结果。α-羟基酮类（AHK）和双乙酰氧膦化物（BAPO）的组合物被用于固化着色的体系时，α-羟基酮类（AHK）因其对阻聚不敏感而使所得涂层具有良好的表面性质，且其在UV固化粉末涂料通常的挤出和成膜温度下挥发性低，而BAPO能使固化在着色体系的深层固化完全，这是因为它能吸收使二氧化钛着色颜料变透明的可见光。BAPO也应用于UV吸收剂存在下的透明涂料体系的固化。为取得良好的固化性能，光引发剂的吸收光谱应与灯的发射光谱相一致。

(3) 颜料和填料的选择

颜料和填料也是紫外光固化粉末涂料配方中的重要组分。颜料的作用是涂膜着色，产生装饰效果；而填料的作用是为改进涂膜的物理、力学性能和降低涂料成本。一般要求颜料和填料在常温下、熔融挤出过程中或涂装过程中不与树脂、光引发剂和助剂等发生反应；对热和光的稳定性好；分散性好；对颜料还要求其吸光范围不与光引发剂的吸光范围重合，否则会降低光引发剂的引发效率。

许多颜料，如炭黑、氧化铁黄等会吸收或散射UV辐射，因此它们会在一定程度上阻止UV固化。散射导致UV辐射从涂膜中反射出来，而吸收则降低了UV射线对光引发剂的可供量，故而在UV固化粉末涂料配方设计中，颜、填料的选择十分重要。金红石型二氧化钛是应用最为广泛的颜料，但其对UV的适应性很差，即使在薄涂层下它也会吸收一定的紫外光，并基本上全部吸收近紫外光波段的光线。锐钛矿型二氧化钛基本不吸收近UV光，因而在光固化体系中更为有用，其主要吸收在小于360 nm的波长区。因此，与金红石型二氧化钛相比，锐钛矿型二氧化钛可获得较厚的涂膜。然而，用锐钛矿型二氧化钛配制的涂料的遮盖力不如用金红石型二氧化钛的高。

颜料在涂膜固化中所导致的另一问题是涂膜表面和深处的UV吸收存在较大差别，即表层固化时底层仍为流体，当底层完全固化时，涂膜收缩，从而导致涂膜起皱。

(4) 助剂的选择

在紫外光固化粉末涂料配方中助剂也是重要组分，尽管助剂在配方中的含量很低（小于5%），但涂膜的外观受助剂的影响却是不容忽视的。

由于UV固化粉末涂料是近于100%固化成膜的，固化中的流平问题往往会造成涂膜的表面缺陷，因而加入流平剂是十分必要的。为满足UV固化粉末涂料在户外应用的耐候性，及其能长期经受严酷的环境（阳光辐射、气体污染和酸雨侵蚀）的考验，常加入UV吸收剂和位阻胺光稳定剂。UV吸收剂（如固态羟苯基-*S*-三嗪类）能滤除阳光中导致聚合物初始光降解的有害UV辐射，也有助于保持涂层较深处的颜色和附着力。在UV固化粉末涂料中使用UV吸收剂的一个主要问题是UV吸收剂与光引发剂的吸收光谱重叠，导致固化速率减慢。位阻胺光稳定剂起着自由基清除剂的作用，即它们能脱除自由基的活性，而这种自由基会导致光氧化过程的传递，引起基料体系的光降解。它们也用于防止透明涂层失光和开裂。

其他常用的助剂还有消泡剂、消光剂、边角覆盖力改性剂、涂膜增光剂等。

3.7.2 UV固化粉末涂料的制备及施工工艺

1) 制备　UV固化粉末涂料因其固态基料体系的玻璃化温度足够高，因此可用传统热固性粉末涂料的制备工艺来加工制造。粉末涂料的制造方法有干混合法、熔融混合法、喷雾干燥法和沉淀法等。其中熔融混合法是当今工业生产中最常用的一种方法，具有很多优点。将光引发剂、光稳定剂、颜料和其他助剂加到基料树脂中，在70℃下熔融挤出，制得一均匀的混合物。其生产步骤如下：原材料的称量—预混合—热熔混料—冷却压片、破碎—分散成细粉—筛选分级—包装。只有暴露在UV光下，才会引发粉末基料的聚合反应，因此它在储存中是稳定的。

2) 施工工艺　UV固化粉末涂料采用高压静电喷涂或摩擦静电喷涂涂覆施工，该技术的基本原理是用压缩空气将粉末经喷枪喷射到待涂底材上，通过电场力和机械力的组合来控制喷枪与接地底材之间粉末-粒子的运动，然后用IR辐射或在对流烘烤炉中于100～120℃下使之熔融，粉末粒子聚结并形成连续的液态涂膜，接着在UV辐射下使之固化。实验发现，汞蒸气UV弧光灯和微波发射的UV灯较适合于其固化。

UV粉末涂料的固化过程分为四步。第一步是粉末涂料采用静电喷涂施涂于基材上，第二步用IR辐射后，粉末熔融开始流动，第三步继续用IR辐射使熔融的粉末粒子聚结，进一步流平完成流动，形成连续的液态涂膜，第四步用UV辐射使涂料固化。

UV粉末涂料兼具粉末涂料与UV涂料的优点，包括可以回收；100%无VOC排放；储运过程中是完全的非易燃易爆品；对人体无刺激；固化迅速，涂装固化系统设备装置占地少等。但UV涂料的缺点并没有改善，最大的弱点便是带色涂层固化困难，所以，目前UV粉末涂料最大的用途是用作罩光或保护清漆，如需要配制色漆时，需严格控制涂层的施工厚度。离子型引发的UV固化粉末涂料可以在UV固化后再升温来解决这一问题。自由基引发的UV粉末涂料可以通过加入一些热分解的引发剂来缓解这一缺陷对应用的影响。但如涂膜太厚，往往会表里干燥不一致，使得涂膜收缩起皱，这种现象也要求我们控制涂层厚度。

3.7.3 UV粉末涂料的应用

UV粉末涂料的固化温度较传统的粉末涂料低，这就使UV粉末涂料更适合于木材、塑料等热敏性的基材的涂装。

1) 硬木和中纤板表面的UV粉末涂料　木质底材对热敏感，要求涂装温度较低。中密度纤维板（MDF）是紫外光固化粉末涂料的首选对象。粉末涂料可以使用静电喷涂技术进行喷涂，它的一个优点是使粉末用在立体部件上，且一次涂饰操作就可以完成。因此，与现有的技术相比，粉末涂料不但可以涂饰MDF的表面，而且有侧面和形状更复杂的立体基



材都可以用粉末来涂饰。但是MDF侧面部位或圆面部位的密度常常低于表面的密度，在形成涂膜时可能会导致表面缺陷。为了克服这一缺陷，可以使用以下一项或多项措施：使用体积大密度高的基材和喷涂粉末前先对侧面部分或圆形部位沙磨；对侧面进行加压处理；把侧面摩擦光滑；在侧面或圆面上先涂刷一层密封膜或液态底漆。

对于MDF等木制品来说，要确保涂层的厚度和均匀度的一致性，避免固化不彻底。为使涂膜的表面质量达到最佳，使粉末熔融的升温速率应该快速均匀；加热和固化温度不能过高（一般不超过80℃），否则会有挥发物被蒸发出来，如水、树脂、蜡、萜烯烃等，它们会导致涂膜含有气泡和沙眼，甚至使基材变形。这将严重影响涂膜的稳定性、力学性能和表面光泽度。使用红外光源进行加热可以使涂层迅速升温，而基材不受热损伤，从而消除以上影响。

紫外光固化粉末涂料可以适合于各种其他的硬质木材的涂装，但对于低密度、多孔型的木制品，为了避免基材脱气的影响，需要对基材先涂一层液态涂料密封木制基材的孔隙。

2）木质底材的UV粉末涂料　液态漆仍是涂饰包括MDF在内的木材的最常用漆。为了得到漂亮光滑的表面，液态漆常要涂刷3~6层，中间要有沙磨工序，使成本进一步提高。开发UV粉末底漆，一层粉末涂层就可以代替两层以上的液体底漆。对粉末涂层进行沙磨，随后涂上一层面漆就可以得到非常光洁的涂层表面，光泽度既可以高也可以低。各种型号的液态面漆都可以成功地涂在粉末涂层上，当然也可以再次涂刷一层UV固化粉末涂料。

紫外光固化粉末涂料用作底漆的主要优点有：密封性好，对基材附着力高，对各种面漆的层间黏合性好，粉末隐匿性高，对带侧面MDF的边缘覆盖性好，非常高的耐冷冻开裂性能和非常好的沙磨稳定性。

紫外光固化粉末涂料用作底漆可以成功地用在木材、金属和塑料等基材上。

3）UV固化粉末涂料在塑料上的应用　对于普通的热塑性塑料底材，由于这种底材对温度的热敏感性而必须采用UV固化技术。采用喷涂技术涂装时，底材必须是导电的。通常，在塑料底材模塑成形期间将一种导电颜料结合于该塑料底材中来获得导电性。导电颜料包括炭黑、石墨纤维、水解的锑或氧化锡导电粉等。

也可通过对塑料临时施涂一种称作预处理溶液的化学品来获得导电性，其中预处理化学品是一些稀的水溶液（通常为季铵盐水溶液）。一旦获得导电性，该塑料底材即可接地，并可按前述静电喷涂方法喷涂粉末涂料，继而用UV辐射固化成膜。

另一种并非使底材导电而能将粉末喷涂于塑料底材上的方法是采用摩擦带电喷枪，这种方法是在粉末粒子上置以电荷，粒子的带电量需使其电阻在$10^{10}\sim10^{14}\ \Omega$范围内，并且电荷是在摩擦喷枪枪体内由摩擦所产生的。摩擦喷枪具有下列特点：空气质量较高，无自由离子，喷涂距离较短等，同时也存在一些缺点，包括电荷的消散及对角落涂装不良等。

此外，UV粉末涂料在纸类基材上的应用也已有报道。将UV粉末涂料技术与印刷技术相结合，可以用于书籍、杂志封面、卡片及包装箱纸板上光和墙纸涂饰等方面。

光固化粉末涂料的一个最大潜在用途是汽车钢板的涂饰。汽车钢板涂饰一直是传统粉末涂料的领地，液体光固化涂料曾尝试打入该领域但未能获得成功。由于光固化粉末涂料所得涂层在质感、外观、性能等方面可比拟甚至超越热固化粉末涂料，同时具有节能快速等优势，有望成功应用于汽车钢板的涂饰，作为热固化粉末涂料的替代品。由于光固化粉末涂料市场规模巨大，正引起人们的极大兴趣，已成为光固化材料领域发展的热点。

3.8　其他UV涂料

3.8.1　光盘保护涂料

信息技术的飞速发展，促使各种类型光盘产量急剧膨胀，光盘技术也不断进步。光盘制作以镍基盘作为母盘模具，将光学级的聚碳酸酯或聚苯乙烯透明材料，通过注射成形，得到从母盘上信息复制的塑料盘片，在复制数据的一面真空蒸镀一层金属（主要是铝）反射膜，形成读盘激光的反射镜面，反射膜很薄，需要在其上涂保护膜，这层在铝膜上涂覆的材料目前几乎全部为光固化涂料。光固化涂料固化后，保护镜面和代表数据信息的赋型结构。这种光盘保护涂料直接与铝膜接触，应当属于金属UV涂料。UV光盘涂料主要的性能要求为对铝基的附着性能良好、不腐蚀金属铝、耐磨、抗刮，兼有适当的柔顺性和环境稳定性。沉积的铝膜很薄，只有数十微米，涂料配方中最好不要含有磷酸酯附着力促进剂等酸性组分，否则铝容易遭到腐蚀破坏，严重时，出现铝膜穿孔。相对而言，光固化树脂对铝材的黏附性能较好，合理选取树脂、单体，适当减缓固化速率，使膜层固化过程中有充足的时间。该UV保护性涂层要求对后续印刷的油墨有良好附着力，因此光盘保护涂料配方中尽量不含过低表面能的硅氧烷、蜡粉、氟化表面助剂，或慎重使用。

3.8.2　光纤涂料

光纤是现代信息高速传输的重要载体，随着计算机网络的不断扩大，光纤的市场销量越来越大。光纤有石英玻璃光纤和塑料光纤两类，前者透光性能优异，光信号在其中的衰减较小，适用于远距离光信息传输；塑料光纤与石英系列相反，它柔软易于加工也易于连接，但由于透光性能不好，传送距离很短，只能用在传感器等仪器仪表上。石英光纤目前仍占绝对优势地位。

拉制光纤所用的材料是玻璃预制棒，预制棒主要成分是SiO_2。在石墨炉2 000℃以上的高温下，预制棒被熔融，并拉制成直径约100~125 μm的石英玻璃光导纤维（以下简称光纤）。从石墨炉中拉出的未经涂敷的石英光纤（即“裸”光纤）直径仅100多微米，细而脆，极易受到周围环境的“干扰”；它潜在许多应力集中点，一碰即断；纤维的随机弯曲会由于模式耦合而造成严重的辐射损失（微弯损耗）等。此外，由于要求以最低的损耗将光信号传递很远的距离，即使是最小程度擦伤也可能导致信号的巨大衰减。因此必须及时地在光纤外表涂敷一层或数层涂料作为保护层，以保证其良好的力学及光学性能。光纤涂料一般分为内层和外层两种。内层涂料直接与石英光纤接触，因此它的性能直接影响光纤的传输性能，外层涂料并不直接与石英光纤接触。光纤涂料是制作光纤不可缺少的材料。

目前，世界各光纤生产国多用双层被覆方法：内层较软，外层较硬。这些光纤被覆材料，最初是溶剂型的，如硅酮、纤维素、聚丁二烯橡胶和聚四氟乙烯涂料等均使用过。决定整个光纤生产效率的“瓶颈”是固化速率。采用了UV固化工艺以后，较以前的溶剂型光纤涂料，UV光纤涂料固化速率快，涂装效率大幅度提高，固化速率大大增加，至20世纪70年代末即达0.5~1 m/s。90年代后期生产的光纤不但质量大幅度提高，而且成本几乎比80年代降低了一半，这与光固化涂料的固化速率的提高有着密切的关系。

一般而言，优良的光纤涂料必须满足适宜的流变特性，较高的固化速率，不含固体颗粒。具体而言，对内层涂料的要求包括：①较高的折射率，以保证光信号在光纤传输时能发生全发射而不致损失；②适当的附着力，以保证光纤在进行张力试验、着色、成缆和使用过程中不会发生“脱皮”现象，也不致因附着力太强而影响光纤的高、低温性能；③较低的模量和T_g，以保证固化膜足够“柔软”，并适应光纤在



不同温度下使用的要求，因用途的不同，光纤可能在-45～60℃之间的温度范围内工作，要求在该温度区间内，光传输性能基本不变；④低的析氢量和防水性，现已证明，光缆中若积累了较多的氢气，可能使石英光纤表面的羟基大大增加，从而使得传输损耗急剧增加，因此，在光纤涂料选材时，必须考虑到使用低析氢的材料，此外，水可能会促进光纤应力集中的发展，最终导致光纤彻底失去机械强度，因此，光纤涂料应有一定的防水功能。

与内层涂料不同的是，外层涂料要求：①较高的模量和T_g，以保证有足够的机械强度，光纤拉出后，在成缆乃至使用的过程中常要经受多次加工，例如拉出的光纤需进行应力测试，光纤在成缆前需着色，在光缆的使用期间可能要进行适当的维护或维修，若无足够的机械强度，势必造成光纤的损伤从而影响其性能或使用寿命；②较好耐老化性能，光纤使用寿命一般定为25年，光纤在使用过程中皆要与光缆中的防水填充胶接触，这就要求它具有优良的耐化学品性能，从而长期接触填充胶也不会发生变化，光缆在使用过程中，应是防水的，但多种原因使缆中可能进水，这就要求涂层能抵御使用环境可能存在的水分及化学品的侵蚀。

除了上述两层涂敷光纤涂料的方法外，有时也采用单层涂敷的方法，这就要求涂料兼顾内外层的要求。

配方上，UV光纤涂料可以采用的树脂包括柔韧改性的环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚硅氧烷丙烯酸酯以及聚酯丙烯酸酯。改性环氧丙烯酸酯在柔韧性方面得到改善，其母体聚合速率快、黏附力强、高抗冲等特性得以保持。采用芳香族的聚氨酯丙烯酸酯，在保持固化膜良好柔韧性的同时，以其芳环结构赋予固化膜适当的硬度和抗拉强度。聚硅氧烷丙烯酸酯具有优越的综合性能，在柔韧性、防潮、隔氧、抗侵蚀、耐老化等方面突出，但成本较高，作为普通光纤涂装应用受限制。聚酯丙烯酸酯，特别是聚己内酯丙烯酸酯，具有较好的柔韧性和抗张强度，配方调制与普通UV涂料并无大异，选择活性稀释剂时，应该关注固化收缩率方面的特点，较大的收缩率可能导致膜层对光纤产生不均衡应力作用，光纤传输质量下降。因此，选择时必须平衡固化速率、固化收缩率、表面张力、软硬程度等多方面性能。此外，灰尘及凝胶粒子的存在将严重影响光纤质量，涂料使用前最好经超细过滤处理，将粒径1 μm以上的粒子去除干净。光纤行走速率、涂料黏度影响涂层厚度，固化速率太快，则体积收缩过快，内应力得不到即时释放，可能产生不均匀的内应力分布。

光纤一般要求能埋在地下使用20～30年之久，对涂层的性能要求也就非常全面而严格。光纤涂装完成后，还需上标记性色漆，要求前期涂覆的保护涂料不含表面张力过低的硅氧烷等助剂，避免色漆附着不牢。

3.8.3 皮革涂料

将UV涂料应用于皮革涂装，国外开始于20世纪70年代，相对于传统的皮革上光工艺，溶剂挥发大大减少，火灾隐患降低，最主要的是涂装固化速率大幅度提高，不需要晾干摆放空间，干燥时间从过去的数小时缩短到不足一分钟，湿膜黏附灰尘导致光泽度降低的可能性大大减小，对涂装车间防尘要求也降低。涂装效果主要包括高光、磨砂、绸面等，使皮革的美观程度大大提高。UV皮革涂料可用于真皮，也可用于人造革，对固化层的柔顺性和耐磨、抗刮伤性能要求较高。真皮材料具可渗透性，且为极性表面，有利于增强涂层附着力，鞣革剂的存在可能干扰涂层附着性能，必要时针对鞣革剂性质添加相容性组分，改善附着力。涂装工艺以喷涂为主，要求涂料黏度较低，低黏度涂料向皮革内层渗透较快，甚至进入难见光的层面，为防止渗透前沿固化不完全，宜缩短涂膜和辐照之间的时间间隔，但又要同时注意涂层流平是否充分。如果涂料固化不完全，残留的单体不仅产生气味问题，而且对人体皮肤产生刺激作用，导致过敏。

革制品属个人消费物品，个人审美观念不一样，有的倾向于保留皮革表面原始的孔粒结构，此时，只需喷涂UV面漆即可。底漆的作用是填补皮革表面的坑凹结构，最终获得很平滑的革面。着色底漆含有较多颜料，妨碍引发剂吸收光子，涂层即使“干燥”后，仍可能残留有不少未反应单体，这是制约UV皮革色漆发展的一个瓶颈。UV清漆这方面的情况好得多。

为满足固化膜优异的柔韧性，聚氨酯丙烯酸酯常常用作配方的主体树脂，聚酯丙烯酸酯也可用来改善涂层的某些性能。表6.4-20为一转辊凹印工艺的皮革UV涂料配方。

表6.4-20 UV皮革光油配方

组分	比例（质量分数）/%	组分	比例（质量分数）/%
高分子量聚氨酯双丙烯酸酯（含30%NVP）	39.70	丙烯酸异冰片酯	7.94
		邻苯二甲酸二异辛酯	8.66
四官能聚酯丙烯酸酯	31.76	二苯甲酮	2.00
NVP	7.94	HCPK光引发剂	2.00

上述配方中的聚氨酯丙烯酸酯基于聚酯二醇，相对分子质量高达10^4数量级，而一般的聚氨酯丙烯酸酯相对分子质量在1 500～3 000，这些因素赋予固化膜良好的柔韧性和耐磨性能，也降低了固化收缩率，避免附着力恶化和皮革变形，该聚氨酯丙烯酸酯的存在使固化涂层的断裂伸长率达300%。使用高官能度聚酯丙烯酸酯的目的是：提高光固化速率，并赋予固化膜适当的韧性和抗拉强度。NVP与丙烯酸异冰片酯起活性稀释剂的作用，并可降低固化收缩，丙烯酸异冰片酯的环状结构有助于提高固化膜的T_g，又不至于使膜层脆性增加。如使用较多高官能度活性稀释剂，如TPGDA、HDDA、TMPTA等，固化膜交联密度可能太高，柔顺性下降。高相对分子质量聚氨酯丙烯酸酯的黏度相当高，NVP与丙烯酸异冰片酯这两种单体稀释能力较强，最终可将涂料黏度降到2～50 mPa·s。随着第二代、第三代活性稀释剂的出现，可选择低黏度、高活性、低收缩率、高柔顺性的单体代替部分单官能单体，在不牺牲柔顺性、固化附着力等的前提下，大大降低固化后残余游离单体的比例，提高卫生安全性能；同时，多官能单体能适当加速聚合交联。邻苯二甲酸二异辛酯是非反应性组分，起增塑作用。表6.4-21是一个适合于喷涂的皮革UV光油参考配方。

表6.4-21 皮革UV上光油参考配方

组分	比例（质量分数）/%	组分	比例（质量分数）/%
芳香族聚氨酯丙烯酸酯	31.1	TMPTA	4.7
NVP	31.1	HMPP（Darocur 1173）	2.0
丙烯酸酯异辛酯	31.1		

聚氨酯丙烯酸酯提供柔韧性和耐磨性，相对分子质量1 500，其中的芳环结构对增加强度有利，但抗光老化、耐黄变性能下降。该配方使用了大量单官能的活性稀释剂，涂料整体黏度较低，适合喷涂。单官能单体的反应活性一般不高，固化完成后，膜内很容易残存较多未反应单体，气味和卫生安全方面需注意。使用少量TMPTA的目的是适当提高聚合交联速率。该涂料喷涂后，在120 W/cm紫外灯下辐照，线速率仅10 m/min，固化速率较低，也有利于附着力的提高。

3.8.4 汽车工业光固化涂料

汽车工业是个综合性很强的产业，涵盖的专业门类较多，UV涂料在汽车工业上的应用尚未大面积铺开，较为成功的都是在一些汽车零部件上的应用，包括塑料、金属、木材等底材。汽车外壳用的罩光清漆用量较大，很有希望用UV罩光清漆代替传统的烘烤型罩光清漆，美国福特汽车公司在这方面做过大量的研发工作，但目前工艺和涂层品质仍不能完全满足要求。

1）前灯透镜涂覆　汽车前灯透镜目前以聚碳酸酯材料代替传统的玻璃材料，加工容易，折射率和透光性高，质量易控制，还有抗震能力。但原坯碳酸酯透镜不耐磨，易刮花起雾，以前应用溶剂型有机硅系列涂料涂装保护，需多次涂覆、烘烤、降温冷却，周期长，一个透镜的涂装过程一般在3.5 h左右。而采用UV保护涂料，涂装干燥过程耗时仅6～8 min，效率大大提高。该UV涂料应具有较高的硬度、耐磨性和抗刮伤性能，聚硅氧烷增滑剂可以考虑用来提高抗刮伤效果，并降低表面能，减少吸附灰尘的可能。另外，聚碳酸酯长期户外日晒，容易光老化，涂层同时还应具有过滤短波紫外光的作用，配方中可添加受阻胺光稳定剂和短波紫外光吸收剂，前者主要保证涂层本身的耐光老化性能，后者保护塑料透镜。汽车工业产品需经历各种极端条件的考验，涂层在高温、低温、高湿、盐雾、酸碱、日晒等苛刻条件下的诸多性能都要测试通过，除前面提到的涂层性能指标外，附着力、雾度、光泽度、冲击强度等性能也很重要，而对柔韧性的要求不高。

2）前灯反射灯罩　前灯反射灯罩大多用ABS塑料注塑成形，内表面有很多孔粒结构，不够光滑，缺乏光泽，如果直接气相沉积一层铝膜，仍然得不到光滑表面，难以形成有效的反射镜面。采用光固化涂料可以较好解决这一问题。先在灯罩内表面喷涂一层UV涂料作底漆，固化后得非常光滑表面，再镀铝膜，形成高度平滑的反射镜面，铝膜耐氧化稳定性较差，长期使用过程中易老化，光泽度下降，影响反射效果。因此，在铝膜上还需喷涂一层保护性UV面漆，阻隔氧气和潮气向铝膜渗透。面漆长期与车灯近距离接触，其本身的耐热、耐光老化性能要重点考虑。这种场合的UV涂料实际上是前面提到的塑料UV涂料和金属UV涂料的综合，可参考前述内容。灯罩双涂层工艺在以前的生产上就已开始应用，不过采用的是溶剂型烘烤涂料，一个灯罩涂装周期至少3 h，溶剂涂料烘烤过程耗时、耗能，还有大量有害溶剂挥发，火灾隐患也很大。而UV涂料只需在数十秒内就可完成固化。从生产效率、环境保护、节约能源及生产空间等方面看，UV涂料涂装灯罩都是很大进步。

3）前灯装配　前灯透镜与灯罩的装配可以采用光固化胶黏剂，灯罩涂胶，与透镜贴合，透镜面可以透过紫外光，但短波光源大多被聚碳酸酯本身或涂层滤掉，只有较长波长的光源穿过、可供利用，因此，这里的光固化装配胶应使用对长波紫外光源敏感的光引发剂，如TPO等。

4）电线灌封　将汽车诸多电线接头集束灌封，保护原本裸露的接头部位，起防水、防腐等作用。采用UV固化工艺，生产效率大大提高。灌封料黏度通常较高，有时具有触变性和着色要求，涂于接头部位时往往较厚，宜用波长较长的光源，增加光线穿透能力。

5）车轮塑料盖盘　车轮外侧的塑料盖盘由ABS塑料制成，本身耐磨性不高，涂装保护是必需工序，传统涂料是聚氨酯双组分体系，含有大量溶剂，涂覆后需经烘烤约30 min固化成坚硬耐磨涂层，溶剂挥发污染环境，虽然后来有水性体系保护涂料，但烘烤工序仍然耗时、耗能。采用UV涂料无疑是种改进。配方设计时要着重解决的是附着力、耐磨、耐候、抗冲击、防污等性能。

6）保险杠　汽车前后保险杠由工程塑料制成，可以用色母粒获得各种颜色的产品，但其表面美观程度、抗刮性能和防光老化等方面存在不足。可以涂覆UV防光老化涂料进行保护装饰。因保险杠立体结构特征，固化时需用三维辐照工艺，保证各个方向都能接受辐照固化。

其他可以使用UV涂料的部件还有：尾灯灯箱的涂覆保护，具有抗刮、防光老化等性能；汽车内衬塑料的涂覆保护，因长期与人接触，宜采用更加环保的水性UV涂料，可在抗刮伤、防污等方面保护内衬塑料；在需要安放垫圈的地方涂覆较厚UV涂料，辐照固化形成固定化的各种形状垫圈；铝合金轮匝的涂覆保护，主要具有耐磨、抗刮、抗冲击、防污等特性。

4 光固化油墨

4.1 基本组成和选择

UV油墨的主要成分包括颜料、低聚物、稀释剂、光引发剂、助剂等。其中，树脂和活性稀释剂起连接料的作用，固着颜料，并提供膜性能。颜料是油墨的关键组分之一，它赋予油墨适度的颜色和对底材的遮盖力。UV油墨和光固化清漆不同的是，光固化油墨含有大量的颜料，而对于有色体系的固化，是光固化的一个巨大的挑战，因为颜料与引发剂竞争吸收紫外光，大多数有机颜料可吸收短至350 nm的紫外光，这就影响了引发剂对紫外线的吸收，降低了引发剂的固化速率，特别是对于深层固化更为明显，由于颜料的屏蔽作用，紫外光难以达到下层，造成固化不完全，出现折皱和附着力不佳。为了解决这些问题，需要比透明涂料更多地考虑各组分的选择问题。表6.4-22是UV固化油墨通用配方。表6.4-23是UV固化印刷罩光漆通用配方。

表6.4-22　UV固化油墨通用配方

名　称	含量（质量分数）/%
丙烯酸酯树脂或混合树脂	40～60
丙烯酸酯稀释单体	10～20
颜料	15～23
光引发剂	3～8
光活化剂	2～5
润湿剂和表面活性剂	1
石蜡	9

表6.4-23　UV固化印刷罩光漆通用配方

名　称	含量（质量分数）/%
丙烯酸酯树脂	5～20
丙烯酸酯稀释单体	20～30
三官能或多官能交联剂	30～70
复合光引发剂	5～8
光活化剂	3～5
表面活性剂和石蜡等	1～4

各种UV固化印刷油墨除了需要综合考虑油墨的印刷适应性、固化干燥性和墨膜性能，特别是固化速率需要充分考虑，对于不同的印刷方式、不同的颜色，配方可能差别很大，配制者需要凭借理论知识，又要积累丰富的实际经验，不断完善，才能达到要求。以下将对光固化油墨的基本组分即低聚物、活性稀释剂、光引发剂、颜料和助剂等的选择进行阐述。

（1）低聚物的选择

前面章节已经系统地介绍了紫外光固化领域的各种类型的低聚物。低聚物主要包括环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、



聚酯丙烯酸酯、不饱和聚酯和环氧化油丙烯酸酯等。原则上，各种低聚物都可以用于光固化涂料和油墨。但在确定具体配方时，应该根据具体要求加以选择。油墨体系中，除考虑低聚物本身的光固化性能、固化膜的性能外，更重要的是考虑低聚物与颜料之间的相互作用，包括润湿、分散、稳定等。低聚物对油墨适印性的影响也是一个重要因素。

环氧丙烯酸酯具有优异的固化速率、良好的附着力和突出的价格优势。环氧丙烯酸酯已经成为UV油墨和罩光清漆的首选主体树脂，但是单用环氧丙烯酸酯（如双酚A型环氧丙烯酸酯树脂体系）黏度和极性都很大，配制的油墨墨性不好，印刷效果往往不够理想，特别是对于胶印油墨来说，由于环氧丙烯酸酯结构中的羟基使它对水有少许的亲和性，产生一定的乳化作用，影响油墨的亲油疏水性，在胶印工艺中，这将导致印刷质量下降，羟基含量越高，亲油-亲水反差越弱。用疏水性较强的长链脂肪酸对环氧丙烯酸酯进行改性，将羟基转化成酯基，抑制其亲水性，增强疏水性，则有利于提高平印质量。同时，引入的长链脂肪基有利于颜料的润湿、分散。或将环氧丙烯酸酯与聚酯丙烯酸酯配合，发挥后者亲油-疏水的特点，或者采用脂肪族环氧丙烯酸酯可以降低树脂的黏度，改善油墨的流动性，也能提高油墨胶印质量。

聚酯丙烯酸酯也是UV油墨中经常使用的一类主体树脂，其固化速率和环氧丙烯酸酯相当或稍低，价格略高于环氧丙烯酸酯。在UV油墨配方中，选用聚酯丙烯酸酯的目的，通常是该树脂除提供较好的韧性、抗拉强度等物理力学性能外，还能改善基料对颜料的润湿效果，提高油墨对塑料或金属基材的附着力。聚酯丙烯酸酯树脂的黏度往往十分高，所以常常是用适当的活性稀释剂预先降低黏度后使用的。黏度较低的聚酯丙烯酸酯还可替代部分活性稀释剂，增加油墨的流动性能。

聚氨酯丙烯酸酯是适用于UV印刷油墨和罩光漆生产的主要树脂类型中用量最少的一种。主要原因是聚氨酯丙烯酸酯的固化速率都比较慢，而且价格也偏高。但聚氨酯丙烯酸酯固化膜柔韧，有助于降低固化收缩应力，提高附着力。它对颜料的润湿效果一般较好，对获得高光泽度油墨印刷品有利。它通常具有良好的颜料润湿性能，故能产生光亮的油墨，聚氨酯丙烯酸酯某些特殊用途甚至是不可替代的。

环氧化油的丙烯酸酯可用以改善平版印刷特性和提高颜料润湿性。它们的固化速率往往相当慢，故而只能用作次要的添加剂，用量不会太高。环氧化油丙烯酸酯含有较大比重的烃链结构，疏水性较强，在油墨中主要起调节亲水-亲油平衡的作用，可改善油墨的平印适印性。

聚醚丙烯酸酯可用作预聚物，但这类产品通常是当作低分子量活性稀释剂出售的，而且用量较少，仅仅作为辅助材料使用。

一般来说，光固化油墨使用的连接料几乎完全是能固化的材料。但有时在这些配方内还包括很少在一定程度上能与丙烯酸酯单体和预聚物相溶的常规树脂，尤其是某些聚酯树脂、环氧树脂和三氮杂苯（triazine）树脂。其中，聚酯较为常用。通常的做法是将很少百分比的聚酯与多官能单体混合使用，但要确保固化涂层能达到合格的交联程度。UCB公司的Ebecryl 538是有代表性的实例，它是溶解在OTA 480中的饱和氯化聚酯溶液（60%）。若将它用于胶印油墨或罩光漆，能使产品对不易黏结的基材产生良好的附着力。氯化聚酯对用于塑料等非吸收性承印面的UV油墨，有较好的附着力增强作用。低聚物因为黏度因素，对颜料的润湿性一般不如性能较好的单体。低黏度、含有长油基的低聚物，颜料润湿性可以改善，用植物油改性的环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯就属于这一类情况。氯化聚酯对颜料的润湿性相对较差。

(2) 活性稀释剂的选择

常规油墨中所用的稀释剂（或溶剂）主要起稀释连接料、调整体系黏度的作用；光固化油墨内的活性稀释单体则不仅有稀释功能，而且要参与光固化反应，最终成为固化后聚合物的组成部分。因此所选的稀释单体不仅影响UV固化油墨的流变性和固化干燥速率，而且也会对固化后制品的性能产生影响。能使光固化体系的黏度降至所需程度的活性稀释单体，可供选择的品种很多，但要满足光固化油墨的应用要求，需要考虑多方面的因素。光固化油墨在印刷过程中，经常和人体直接接触，因此它的卫生安全性能格外受重视，有毒、易致过敏的活性稀释单体不应采用，TEGDA致过敏性和毒性太强，已基本淘汰；HDDA和TMPTA有一定刺激性，在塑料油墨中有时仍可见到HDDA。同时油墨印机上温度较高、停留时间长，要使印品质量稳定，要求油墨的黏度稳定，因此不能使用一些挥发性高、气味大的稀释剂。例如，丙烯酸异辛酯、丙烯酸异冰片酯在UV涂料中常常采用，但气味太大，不能使用；一般UV油墨使用的活性稀释剂以乙氧基化或丙氧基化的多官能度单体为主，如TPGDA、3EOTMPTA、3POGPTA、2PONPGDA等等。活性稀释剂的作用之一是降低油墨的黏度，颜料的加入往往导致黏度大幅度增加，筛选合适的活性稀释剂也是一道不可随意的工序。不同的活性稀释剂，稀释能力差别可能较大。具体选用时要考虑到各方面因素。一般选用原则是兼顾低毒、低气味、高反应活性、高稀释能力、低收缩率、廉价。

UV油墨调制过程中，颜料能否被较好润湿，直接关系到油墨色相的明度、均匀性能，同时也和颜料粒子的固着稳定性、抗迁移等基本性能密切相关。可见选择使用对颜料润湿性好的单体非常重要。一般情况下，可用颜料的吸油量来表征其润湿难易和匹配性。在UV油墨的常用单体中，以HDDA对颜料的润湿性较好。颜料润湿性较好的单体还包括壬基酚四亚乙氧基丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯等油性基团较长或比例较大的单体。醚键结构的多元丙烯酸酯，如TPGDA、3EOTMPTA、3POGPTA、2PONPGDA、GPTA等，一般不期望它们对颜料润湿产生较大贡献，丙氧基化单体的润湿性略好于乙氧基化单体；TMPTA好于3EOTMPTA。

对不同的基材或印刷版型，UV固化油墨配方可能大不相同。这里要指出的是，不同的基材对单体的要求可能是大不相同的。例如，若要对塑料基材产生良好的附着力，常需采用侵蚀性的稀释单体。在这方面，PETA之类早期稀释剂的作用是明显的，但因毒性问题现已淘汰了。TPGDA或许是油墨制造厂能普遍接受的唯一初始稀释单体。此外，油墨在印刷时的特殊要求也是必须考虑的，留意的是油墨组分对印刷机械的损害作用，印刷机上的胶辊、平印版的有机膜、尼龙网版、凸印胶版等等易遭受溶剂、稀释剂的侵蚀溶胀，导致变性报废。特别是添加了苯系、酮类惰性溶剂的配方，在开印前，最好试验这些溶剂和所使用的活性稀释剂对印刷机有机零部件的侵蚀作用。

(3) 光引发剂的选择

一般而言，选择光引发剂时需考虑的主要因素是效率和价格，气味、污染和颜色对特定的配方也很重要。此外，毒性和稳定性问题也使某些引发剂不能被选择。

光固化油墨中，引发剂的选择异常重要，因为在光固化油墨配方中，颜料含量通常较高，颜料的强烈吸光和反射作用，使很多对光引发剂有效的紫外射线被屏蔽掉，光引发剂吸光困难，导致体系固化速率大大降低，甚至不固化。颜料对引发剂的光屏蔽问题最初被认为是光固化技术不能克服的难题。但后来的研究发现，大多数颜料在其吸收光谱上都存在吸光相对较弱的所谓透光窗口。充分利用这些透光窗口，选择和该窗口相匹配的光引发剂是UV油墨和色漆成功的关



键。

在各种颜色的油墨中，颜料不同，对紫外光的吸收和屏蔽的能力不一样，因此透光窗口就不一样，选择引发剂首先要了解和熟悉对应的窗口。严格来说，颜料透光窗口的确定不应单纯根据其吸收光谱，例如锐钛矿型钛白的吸收截止波长一般可确定在 380~390 nm，并不能说该波长以上都是钛白的透光区间，还应考虑颜料的光反射情况。锐钛矿型钛白对 450 nm 以上的光线反射相对较强，这也正是钛白颜料明度较高的原因。因此，锐钛矿型钛白的实际透光窗口一般确定在 380~450 nm 之间。和钛白颜料相似，大多数的彩色有机颜料均可找到合适的透光窗口，不同的是，钛白强吸收在380 nm 以下，而彩色颜料的强吸收多在 400 nm 以上甚至更高。将颜料的吸光性质和反射性质相结合，可以确定各种颜料的透光窗口波长范围和强度。真正对光引发剂有效的是能够穿透颜料着色本底的透射光，而且窗口所在的波长还应恰当，合适的窗口波长范围应在 300~420 nm 范围内，300 nm 以下，低聚物和单体的背景吸收较强，对光引发剂吸收没有什么意义。不同色相的颜料其透光区间位置与强度不一样。UV 油墨基本上就是根据颜料透光窗口的波长位置选择引发剂。

炭黑的吸光能力最强，反射率不高，是所有颜料中透光性能最差的。而且炭黑透射光谱在整个紫外光范围内几乎没有相对较高的透光带，这决定了炭黑着色的 UV 油墨很难找到理想的光引发剂。表 6.4-24 是各色油墨光固化速率的相对比较。事实上，炭黑 UV 油墨的光固化一致公认是最难的，红、黄、蓝 3 种颜料在紫外区间均有一定的透过率，其中红色颜料的透过率最高，透光性能由强到弱依次为：红色颜料 > 黄色颜料 > 蓝色颜料 > 炭黑。根据各色颜料的透光性能，在相同光引发剂条件下，UV 油墨光固化速率由大到小依次为：红色颜料 > 黄色颜料 > 蓝色颜料 > 炭黑，即红色油墨最容易固化，蓝色和黑色的相对困难。也有人认为黄色比红色容易固化，这可能是因为所研究的颜料品种不同，虽然都是红色颜料（或都为黄色颜料），品种不同，色相有所差别，所拥有的透光性能就不同，导致透光性能大小顺序发生改变。一般认为，红色和黄色油墨的光固化相对较容易，故调制 UV 油墨的重点是蓝色和黑色油墨。

表 6.4-24　各色油墨光固化速率的相对比较

油墨颜色	相对固化速率	油墨颜色	相对固化速率
黄色	100%	蓝色	64%
红色	86%	黑色	28%

正因为这种序列关系，在多色套印时，要求将最难固化的颜色先印，容易固化的后印，这样可避免难固化膜层对易固化墨层的光屏蔽，同时也使得难固化墨层有多次接受紫外光辐照的机会。难固化墨层在下，其交联度不高，有利于墨膜对它产生渗透，层间附着力增强。具体到印刷生产上，因所用 UV 油墨可能来自不同厂家，配方可能不同，各色油墨固化难易顺序可能会发生一些改变，用户最好自行确认。

关于什么颜色的油墨用什么光引发剂这样的问题，一般很难给出明确的答案，因为根据性能要求不同，所选用的颜料也可谓五花八门，不同颜料具有不同的透光窗口，只能根据透光窗口的位置和强度选择合适的光引发剂。对于有色体系来说，重要的是针对所用颜料体系特定的吸收窗口，选择合适的引发剂。根据经验，引发剂在 350~400 nm 范围内的吸收非常适合于固化有色体系。按照成本和光固化性能的要求，UV 油墨可能选用的光引发剂包括以下几组。

1）提氢型引发剂　BP（二苯甲酮）是应用最广泛的引发剂。它与合适的活化剂一起使用时，相当有效。该产品的最大优点是价格便宜；另一优点是有助于颜料润湿，故能增进油墨的流平性。但单靠 BP 常不足以使带色油墨有效固化；它的另一缺点是有特殊性气味，油墨固化后涂层中残留的二苯甲酮可多达 80%。考虑到其挥发性大，容易迁移，因此它不宜用在食品包装上业的油墨之中。此时，可用一种取代的芳香酮，如邻苯甲酰基苯甲酸酯代之。它们较不易迁移，已在某些配方中使用，但其价格比BP贵。米蚩酮是二苯甲酮的重要衍生物，在 300~400 nm 较宽的范围内有可观的吸收，活性很高，对颜料的竞争吸光性能有所提高，固化速率可能会有改善。米蚩酮在白色油墨中竞争吸光能力有限，而且容易产生黄变，影响油墨白度，而且存在毒性，呈现黄色，已经很少使用。

TX（硫杂蒽酮）是一大类引发剂，通常使用有取代基的 TX。商品供应的有 2-氯代、2-乙基和 2-异丙基取代的 TX 衍生物。最常用的是 ITX，即 2-异丙基硫杂蒽酮。这些产品的气味和挥发性一般都很低，但它们大都较贵，并且还有独特的黄色，故在浅色调的场合不宜使用。还必须注意的是，TX 有时局部溶解在某些油墨的连接料中，一段时间后又可缓慢地重新结晶，晶体会生长到足以使印刷机上造成沟状划痕。这种现象不易预测，最佳的防范措施是对新配方作储存稳定性试验。ITX 一方面可作为主引发剂，另一方面，TX 还可用作某种 α-氨基酮引发剂，如 MMMP（即 907）或 BP 的敏化剂。按重量计，ITX 的引发效率比 BP 高 4~6 倍。此外，ITX、BP和EDAB/ODAB的组合对不少有色体系可得到满意的固化。

提氢型引发剂可供选择的胺类活化剂品种很多，就酮的光致还原而言，在溶液相，叔胺比相应的仲胺和伯胺有更大的活化效果。然而，这一规则可能会受溶剂化作用的影响，所以溶液中像三乙胺之类简单的烷基胺由于其挥发性和气味等原因，很少在印刷油墨中使用，分子内带有羟基的低分子胺，如三乙醇胺和 N-甲基二乙醇胺，都是特别有效的活化剂。其原因为羟基易供氢，进而增进引发反应。但这种带羟基的分子往往是水溶性的，故在平版印刷油墨中应避免使用。对二烷氨基苯甲酸酯是一类对有色体系非常有效的活化剂。常用的有 EDAB（对二甲氨基苯甲酸乙酯）和ODAB（对二甲氨基苯甲酸异辛酯）。它们与BP或ITX配合，可大大提高固化速率。其用量约占体系总重量的2%~5%。此外，带有氨基结构的丙烯酸酯单体或低聚物也具有光活化的功能。使用这类化合物可降低配方中不能固化成分的用量，故能增进固化油墨成品的耐用性，但是，它们价格较贵。此外，因为其有效含量在油墨总质量的 15%~20%之间，所以它们的加入会使配方柔顺性范围较为狭窄。但已证明它们对罩光漆的生产很重要，因为它们可以避免固化之后出现的所谓“出汗”或“起霜”现象。

2）均裂型引发剂　在 UV 清漆上广泛使用的 HMMP、HCPK、DMPA等，这组引发剂成本较低，其较低吸光波长和强度以及对着色体系不高的光引发效率决定了它们不适用于炭黑和钛白着色油墨。但对彩色油墨，只要颜料的透光窗口位置及强度合适（300~350 nm），这几种光引发剂就可以采用，且往往与二苯甲酮等吸光较强的夺氢型光引发剂搭配使用，增强吸光竞争能力，提高固化速率。总体而言，这些光引发剂作用下的 UV 油墨固化速率不够快，适用于低速印刷。

均裂型的MMMP（Irgacure 907）、BDMB（Irgacure 369）、酰基膦氧化物TPO、BAPO等，这些引发剂成本较高，竞争吸光性能较强，光引发活性总体比较理想，对大多数色相的油墨比较合适。BAPO被认为是最适合各色油墨和色漆的光引发剂，特别在钛白体系和炭黑体系都有较好的引发效果，与HCPK、DMPA等引发剂组合使用，可提高性价比。UV 油墨光引发体系很少由单一引发剂构成，大部分情况下使用复合光引发体系。

（4）颜料的选择



颜料是油墨的一个重要组分，对油墨的着色具有决定作用，用量通常较多，这对于光固化油墨具有很大的挑战性，因为颜料要吸收或者反射紫外光，大大地降低引发剂的引发效率，降低固化速率。不同颜料对光的吸收、反射和散射的特性不同，从而对 UV 固化的阻碍程度也不同。有意义的是，大多数颜料在部分 UV 和可见光范围内都有一定的可透射区，可称为该颜料的"光谱窗口"。在该窗口，引发剂可充分吸收 UV 紫外光。因此，确定该窗口的位置对选择合适的光引发剂是非常重要的。含有白色或黑色颜料体系的 UV 固化具有特殊的挑战：通常使用的白色颜料是钛白粉，它有效吸收光谱约在 380 nm，此外，它还充分地反射 420 nm 以上的光。因此，其光谱窗口是380～420 nm。这就对引发剂的选择提出了挑战。而黑色颜料则在整个可见光谱范围内皆产生吸收，因此，黑色体系最难 UV 固化。有鉴于此，很难 UV 固化较厚的黑色体系。当然，不同等级的炭黑也对固化有很大影响。此外，使用专门的黑色颜料则可以改变这一情况。

选择光固化油墨的颜料时，除了普通溶剂型油墨选择颜料需要注意的因素以外，特别要注意颜料对光固化油墨的储存稳定性的影响。UV 油墨中的可聚合基团较多，颜料制备过程中或多或少夹带有少量或微量的反应底物和金属盐类等杂质，某些杂质可缓慢引发自由基聚合，导致油墨发生暗固化变质。酞菁蓝与酞菁绿都可能含有少量重金属盐类和其他杂质，关于它们是否会导致 UV 油墨凝胶的研究，出现了互相矛盾的结果，这可能和颜料的生产工艺及品质控制有关。那些在生产过程中涉及过渡金属盐的颜料，需特别注意凝胶化问题，颜料的表面处理也有可能影响 UV 油墨的储存稳定性。

颜料对 UV 油墨影响的另一个方面是阻聚问题，很多颜料分子结构含有硝基、酚羟基、胺类、醌式结构等，某些炭黑表面就具有对苯二醌结构。我们知道这类结构的化合物大多是自由基聚合的阻聚或缓聚剂，如果颜料在光固化体系中耐溶性很强，全部呈颗粒状，基团对活性自由基的捕捉能力有限，阻聚作用应当不强。颜料耐溶性不好，溶解部分的色素分子就充当了阻聚剂的作用。同样，颜料中杂质的阻聚作用也不容忽视，不同厂家的同种颜料可能会有不同的阻聚效果。因为颜料大多含有强亲核性的基团，故 UV 油墨大多不适合采用阳离子固化，而且，阳离子光引发剂的选择余地太小。

某些颜料对油墨光固化有促进作用，如金红石型钛白在亚甲基蓝共存下，可促进油墨的自由基光固化。含有锶元素的无机颜料能够促进油墨的电子束固化。颜料对油墨体系黏度稳定性的影响也必须加以考虑，有的颜料含有活性氢等易形成自由基的结构，与树脂长时间接触，即使在暗条件下，也可能通过缓慢的热反应产生自由基，导致油墨黏度逐渐增加，直至油墨不可使用。

总之，光固化油墨中颜料对油墨起重要的作用，选择合适的颜料关系到油墨的多方面的性能，除了按照一般的理论指导以外，还需要不断实验，在实际生产中积累成功的经验，在满足油墨的着色要求前提下，尽量减少颜料的用量，以降低颜料对光固化速率的影响。

（5）助剂

光固化油墨和普通油墨一样，常包括很少百分比的添加剂，它们能对产品的基本特性起到令人瞩目的效果。经常通过加入助剂来改善油墨的印刷性能和墨膜性能，常用的助剂有流平剂、消泡剂、防粘连助剂等。流平剂种类很多，结构也不一样，大多是一些含硅、含氟的低表面能的化合物，需要仔细选择。蜡是油墨中很常用的组分，用以改变油墨的流变性、改善抗水性和印刷性能，使印晶网点均匀完整，减少蹭脏、结块、拔毛等弊病，并可改善印品的滑爽性，使固化墨层耐摩擦等。当然，光泽度会受影响。结合 UV 固化的特点，蜡因为和树脂体系相容性不好，浮于墨膜表面，在辐照固化时可起到隔氧抗阻聚的作用。如果需要多色叠印或印后罩光，则需慎重把握上述助剂用量，否则，层间附着力较差。油墨印刷过程中经历频繁的剪切作用，容易产生气泡，而且油墨黏度往往较大，自然消泡困难，必须添加少量消泡剂促进消泡。

和溶剂型油墨相似，无机填充料在 UV 油墨中也经常使用，除了补强、防沉降、调节流变性等传统功能外，还有光学方面的考虑。这些填料基本上是透光的，并有较高身射率，可使入射光线在墨层内按各种方向频繁发生折射、反射，增加有效光程，提高引发剂接受光照射的机会。这一原理可用来改善炭黑油墨的固化。以尖晶石微粉或中空剥离微球处理的炭黑有利于提高光固化速率，其中的玻璃微粉和尖晶石粉就有较强折射、反射作用。UV 油墨中常见的无机填料包括碳酸钙、硫酸钡、氢氧化铝、二氧化硅、滑石粉、高岭土等。

4.2　油墨的应用

油墨可以按照不同方式进行分类。按照印刷方式油墨分为胶印油墨、凹印油墨、凸印油墨和丝印油墨四大品种，也可以按照承印基材分为纸张油墨、塑料油墨、金属油墨、陶瓷油墨等。光固化油墨除了满足普通油墨的基本要求外，往往还要考虑对不同底材的具体要求。因此本节按不同的基材类型分别讨论。由于丝网油墨适用于各种基材，品种繁多，在下节专门讨论。

4.2.1　纸基 UV 固化油墨

（1）纸基 UV 固化油墨的一般要求

油墨最早的用途就是在纸上印刷。纸基油墨包括了凸版、平版、凹版和滤过版（即丝网）在内的几乎所有印刷版型。按照用途，它可分为纸板、卷筒纸及活版印刷等不同类型。不同用途的纸基油墨有很大的差别，但一般来说，它们有下述共同的要求。

1）较高的固化速率　尽管不同的用途可能对固化速率的要求不同，但一般来说，由于在纸张上印刷的批量均较大，因此，为提高生产率，对纸基 UV 固化油墨的固化速率都有较高的要求。

2）彩印　不少 UV 纸基油墨涉及三色和四色套印。配制者必须搞清印刷时采用的套色顺序，并通过权衡低聚物和单体之比达到每套油墨所需的黏性等级，从而确保这些油墨都有良好的吸收性。同时，对 UV 灯具的布置也应有相应的考虑。

3）耐水性　正确配制的 UV 固化油墨应具有优良的耐水性。因此，如果采用残留羟值高的树脂或运用了聚硅氧烷添加剂，则应谨慎。

4）加盖印戳　与其他用途的油墨相比，纸基油墨的附着力一般不会引起问题。但 UV 固化的印刷包装材料可能需要加盖印戳，例如，可能要求添加价格标志，或提供日期标记。这就提出了纸基油墨的可印刷性和附着力问题。

5）印刷稳定性和印刷调节　常规油墨印刷稳定性差的两个主要原因是黏性和稠度的变化。溶剂挥发，会使黏性增大，稠度也会相应增高。当油墨被温热到印刷环境温度时，会发生相反的流变性变化。

UV 固化油墨由 100%能聚合的材料组成，使用的是非挥发性稀释单体，因此，从理论上讲，其黏性应该是很稳定的。但实际运行时，UV 固化油墨偶尔也会呈现流变性不稳定的问题。这往往是因为滚筒和防护层调节不妥所致。此时，不必印刷，空转试车，直至油墨的连接料在毡层中和滚筒表面的吸收达到平衡就可解决。所有与配方和生产不良有关的印刷问题都会影响 UV 油墨。稠度不妥当会导致转移性差；而分散性不合适会造成层积。

遗憾的是，UV平版印刷体系所用的原料与常规树脂和溶剂相比常会使油墨的性质稍次一些。因此，油墨技术人员必须有较高的操作技能才能避免运行时碰上障碍。

(2) 片式胶印纸板UV固化油墨

经片式胶印机涂敷到纸板基材上的光固化油墨在国内外的用量最大。其主要应用领域是包装工业的纸板工件，其次也包括书皮和唱片套的印刷。表6.4-25是纸板UV胶印固化蓝色油墨的通用配方。表6.4-26是纸板UV胶印固化黑色油墨的通用配方。

表6.4-25 纸板UV胶印固化蓝色油墨的通用配方

蓝色油墨	含量（质量分数）/%
环氧丙烯酸酯树脂	35.0
调节固化的树脂，如聚酯丙烯酸酯	20.0
稀释单体，如DDA	10.0
二苯甲酮	5.0
2-氯硫杂蒽酮	3.0
活化剂，如二烷氨基苯甲酸丁氧乙酯	5.0
酞菁蓝	15.0
炭黑	5.0
石蜡	1.9
稳定剂	0.1

表6.4-26 纸板UV胶印固化黑色油墨的通用配方

黑色油墨	含量（质量分数）/%
环氧丙烯酸酯树脂	43
稀释单体	20
二苯甲酮	4
Irgacure 651	3
2－氯硫杂蒽酮	3
炭黑	15
酞菁蓝调色剂	2
石蜡	3
光活化剂，如Quantacure EPD	7

上面介绍的配方仅仅供配制者在为特定用途打算改进产品而面临难题时用作参考实例。下面详细考虑这些油墨的结构。

选用环氧丙烯酸酯作为主要树脂是基于价廉，另一原因是这些树脂通常能提供良好的固化速率。调节固化的树脂可选用脂肪酸改性的环氧丙烯酸酯，以增强颜料润湿性和平版印刷性能。UCB公司的Ebecryl 860就是一例，其中被改性的预聚物含有一部分豆油。如果用户要求油墨能印刷在金属箔上或涂有聚乙烯的纸板上，因为这些基材不易黏着，因此可考虑选用聚酯丙烯酸酯调节树脂，也可选用专用预聚物，例如UCB公司的DEC 653。制造厂声称这种脂肪酸改性的聚酯丙烯酸酯能兼顾高活性、良好的附着力和良好的平版印刷性能。

很可能对于每种色调需要不同的树脂体系。于是，黑色或蓝色油墨可能需要快速固化的树脂体系，而同一系列的黄色和红色油墨则有机会运用固化稍慢但具有高光泽或高黏附特性的树脂体系。

在考虑到颜料不同的屏蔽作用之后，整套油墨的总体固化速率应该大致等同。经验证明，对标准油性树脂型胶印油墨达到最佳印刷功能有效的那些流变参数和黏性参数，可为对应的UV油墨提供良好的起始要点。

常规油墨的可塑黏度、塑变值和黏性常可通过审慎的选用溶剂随意地调节大小，但UV配方要这样做就不那么容易了，在颜料的品种和用量已确定的情况下，配制者最好通过精心选用不同级别的预聚物，达到理想的流变性。比较有效工艺是：先配制非常黏的浓厚浆料，再添加稀释剂单体将此组成调节到符合要求的流变参数。

上述蓝色油墨实例中使用的单体，双酚A二丙烯酸酯(DDA)的黏度并不很低，但结果表明它用于降低片式胶印UV固化油墨配方的黏度十分合适。

在选定稀释单体之前，应该证实不仅其毒性规格要符合印刷油墨的应用要求，而且能适用于特定的用途。某些材料在毒理方面是合格的，但由于气味和沾污性的原因可能无法在糖果包装之类领域使用。

二苯甲酮和2－氯硫杂蒽酮组成的引发剂组适合对深蓝色油墨提供恰当的固化速率。使用苍蓝色或黄色、红色颜料时，可能需要增大二苯甲酮的用量和减少昂贵的硫杂蒽酮用量。在指定用途的场合，配制者可能不得不考虑采用一种比较专用的引发剂了。例如，要达到食品包装材料所规定的低气味规格，可能就必须使用Irgacure 184。在配制任何一种UV油墨时都必须注意到，光引发剂用量过多会引起印刷机上的运行稳定性问题，而且也可能有损于固化油墨涂层的特性。

(3) 纸张胶印UV固化油墨

UV卷筒纸油墨的典型用途是教科书的印刷，课文使用黑色油墨，而插图使用一种或两种彩色。使用UV固化油墨可以免除所谓的“鱼尾皱”，这是装订后出现的皱页，它是常规油墨在干燥过程中纸张过分失湿造成的。

至今，UV卷筒纸印刷油墨的应用还很有限，主要是因为UV油墨所达到的可印刷性和光泽度还不能保证优质的涂装成品。难题在于寻找能提供与常规油墨相似的特性，如光泽度等，而在价格上又能与之相竞争的低聚物和单体。此外，为了降低成本，卷筒纸印刷作业需要长期连续运行，而清洗和准备工作所耗的时间要尽量减少。

表6.4-27列出了典型的卷筒纸UV固化油墨配方。

表6.4-27 卷筒纸胶印的典型UV固化油墨配方

名　称	含量（质量分数）/%
环氧丙烯酸酯树脂	20
调节树脂	15
稀释单体	(100 ~ x①)
光引发剂	5 ~ 8
胺活化剂	3 ~ 6
蜡	1 ~ 2
颜料	15 ~ 20
滑石粉	1 ~ 2

① x = 百分总数减去单体含量。

考虑到在卷筒纸的印刷速度下必须达到有效的固化，可选用环氧丙烯酸酯构成低聚物的主体，聚酯丙烯酸酯或脂肪酸改性的环氧丙烯酸酯树脂都可选作共用树脂。因为是应用在吸收性的纸质基材上，因此选择低聚物时不必过分考虑附着性。稀释单体可选用双酚A环氧丙烯酸酯型单体。油墨的稠度和黏度必须调节到适合卷筒纸印刷。一般的要求是：油墨的黏度较低，流动性良好而稠度不要显得太低。配制UV固化油墨比配制常规油墨需要更高的技能，因为补加稀释单体常会使黏性、可塑黏度和塑变值同时降低。有效的固化速率是首要条件，简单而价廉的二苯甲酮和胺的引发剂组合很难满足要求。因此卷筒纸油墨的引发体系应是混合引发剂(如5%二苯甲酮和2%硫杂蒽酮衍生物)。必须避免使用低分子量的溶于水的活化剂，使固化涂层的综合性能提高。

高速印刷会发生雾化问题，而丙烯酸酯树脂的流变性质



使此麻烦加剧，但配制者可以加入很小百分比的滑石粉使这种现象降低到最小程度。

(4) 活版印刷用紫外光固化油墨

活版印刷UV油墨主要应用于标签印刷方面。不过，在活版印刷纸箱装饰方面油墨的用量也是不能忽视的。典型的活版印刷UV油墨如表6.4-28所示。

表6.4-28 典型的活版印刷UV油墨配方

名　称	含量（质量分数）/%
环氧丙烯酸酯预聚物	18
调节预聚物	15
稀释剂单体	30
二苯甲酮	8
三乙醇胺	3
聚乙烯蜡	2
颜料	22
BentOne	2

与卷筒纸胶印油墨不同，活版印刷油墨的黏性较低，并对流变性要求不高。组成中单体的用量比预聚物相对高些，便可达到这种要求。

树脂需要根据已知用途的要求选择。因为不涉及干版印刷品，因此不需要使用增进这方面性能的树脂。这样，原料费用一般较低。可以考虑选用胶印油墨不适用的那些树脂和稀释剂，但是仍需防止可能存在使油墨滚筒溶胀的风险。

基材通常是直接涂装的成品，在附着力方面它们几乎不会给配制者带来什么麻烦。最关心的问题是要满足产品的耐用要求，因为产品可能会承受从洗涤剂和洗发剂到油类和药物制品等材料强力侵蚀。固化的UV油墨，其耐化学品性能通常是非常优良的，而颜料渗色问题可像常规油墨一样，通过试验和挑选将其克服。不过，包装和标贴药物、化妆品制剂是个例外，丙酮和异丙醇之类溶剂可能侵蚀油墨。在这种情况下，活版印刷标签印刷在涂有醋酸纤维素或乙烯基树脂的纸上，这种成品会存在附着力问题，这与在刚性塑料上印刷相仿。配制者可能必须放弃环氧型丙烯酸酯类树脂，而使用某些更加昂贵的低聚物，例如，更耐化学品侵蚀的丙烯酸氨基甲酸酯。

活版印刷类似于胶印油墨部分，应特别注意引发剂的选择，必须确保引发剂用量恰当。活版印刷油墨涂层会很厚，尤其在油墨涂层被碾平而使厚度不规则的区域，特别容易产生固化不充分等问题。活版印刷可使用低分子量的胺增感剂(例如三乙醇胺)，其优点在于用量比使用不溶于水的增感剂时低。这样，减少了组成中不能固化成分的比例，从而使固化涂层的综合性能提高。

(5) 凹版印刷UV固化油墨

凹版印刷方法广泛应用于诸如银行票据、支票和邮票等制品的防伪印刷。以此方式印刷时，图案由照相印刷凹版直接转移到基材上。

过去，UV固化油墨由于固化不充分而被放弃了。当然，这种情况对防伪印刷是最重要的。固化的问题主要是因为这种用途的油墨需要采用较高的色素沉积和较厚的涂层造成的。但是，适用的UV油墨已配制成功，而此方法的可行性也得到证实。此外，预计今后几年内UV防伪凹版油墨也会变得很重要。

4.2.2 塑料基材用UV固化油墨

塑料基材的印刷经常是使用预先模铸成容器或盖子形式的基材。塑料基材的特点是不吸水且易受热变形，这些性质使塑料装饰成为油墨技术人员面临的难题。UV固化油墨的出现为塑料用品的印刷提供了希望。它们能具备优良的印刷功能，同时其低温下瞬时固化的机制使得产品离开印刷机后可立即搬运或加工。但遗憾的是，UV固化油墨在此领域至今所得到的结果仍不够理想。困难之一是难以找到毒性合格同时有满意的附着力的“安全”单体。困难之二是固化速率，较厚且不透明的油墨涂层增加了固化的难度。困难之三是必须避免基材过热，所以装配在印刷机上的灯管数量和功率都受到限制。而且，由于在轴面上固化，可以安装灯管的有效空间也有严格限制。尽管如此，也已出现了成功的例子，本节讨论的基材主要是中等和很厚的塑料，它们有时是板状基材，须在印刷之后再成形，但更多的是已经模铸成容器或盖子的基材。照相凹版印刷技术一般适用于软包装市场的要求，即将油墨印刷到连续的聚合物膜上去。但因缺少具有足以降低黏度能力的“安全”单体，故至今妨碍了工业上可行的UV固化曲率照相凹版印刷油墨或照相凹版印刷油墨的发展。但是，将UV油墨印刷在塑料卷筒复合材料上的应用不断增长。其应用实例有作为标签使用的，贴在隔离纸上带有黏合剂背衬的PVC或PVA，以及软管生产用的金属箔层，通常采用活版印刷或干法胶印版印刷。

虽然对于快速固化来说，环氧丙烯酸酯是最理想的低聚物，但为了附着力，更倾向于使用专用低聚物。如果采用TMPTA或NPGDA之类侵蚀性单体，则在一定程度上会腐蚀基材，产生满意的附着力。但二者的刺激性问题使这类单体的使用受到一定限制。而且NPGDA被认为比TMPTA的刺激性更严重，由于许多塑料容器用于食品包装，故安全问题特别重要。刺激性较小的单体包括TPGDA和聚醚丙烯酸酯系列。但是，仅用这些单体得到的附着力通常不能令人满意。为了进一步增强油墨的黏附特性，可以加入百分之几的一种或几种黏合促进剂，但它们往往对基材的类型和所用的树脂/稀释单体体系非常专一。

表6.4-29中所列可作为干法胶印聚丙烯的UV固化油墨的起始配方。

表6.4-29 聚丙烯用UV固化油墨配方

名　称	含量（质量分数）/%
聚酯丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯	66
黏合促进剂	2
稀释单体	10
混合蜡和表面活性剂	3
滑石粉	2
颜料	18
胺活化剂	3
光引发剂	6

近来，新型低聚物和“安全”单体的发展，结合油墨配方的革新，首次使毒理上合格的快速固化油墨能得到令人满意的磨损性和黏附性，但这些配方依然是商业秘密。

从可印刷性考虑，塑料油墨一般以类似于片式胶印油墨的黏度和稠度运行。此时，兼顾油墨的流变性和用途两者的关系是很重要的：若为减少固化速率和附着力方面的困难而使用较少的颜料，则可能发生油墨飞散和雾化的问题。通常，加入很少量的滑石粉，使油墨的流动性和弹性减小，便可克服这一问题，但是这时必须注意印刷加工的另一种情况，那就是出现微小起伏的细小油墨沟槽。如果该油墨的塑变值太高，或黏性太小，则在随后油墨不足时油墨会转移不良而出事故。不仅应注意印刷制品的使用要求，还应考虑到制品离



开灯管后必须能立即搬运和加工。在聚苯乙烯杯子轴面上的印刷就是这样的实例。印刷人员几乎必定会要求当这些杯子离开印刷机后彼此堆放在一起。因此必须做到，即使油墨可能仍处于辐照后固化阶段，也不会发生磨损和彼此弄污的现象。在选用蜡及其用量时应将这些因素考虑在内，有时可能需要在配方中添加聚硅氧烷型表面活性剂。这不仅是为了改善表面性质，而且还有助于润湿基材。表面活性剂不仅可增强界面附着力，还能帮助克服模铸期间或其后因抗静电添加剂迁移到塑料表面产生的可印刷性方面的缺点。绝大多数塑料几乎都不透水，故若基材受潮就会出现严重的油墨"龟裂"。这种情况影响胺增感剂的选择。为此，很少使用平板印刷法。实际上，如果印刷车间的湿度太高，往往会出现塑料可印刷性差的问题。

这种情况也会影响到胺活化剂的选择。乙醇胺用在干法胶版印刷油墨中是令人满意的，但因为有极性的羟基，会影响对基材的转移，故应谨慎使用。类似的因素也适用于引发剂的选择。二苯甲酮对许多聚合物基材有优良的相溶性；硫杂蒽酮虽然通常也具有相仿的相溶性，但在油墨流动性稍差时效果欠佳。若固化速率不够，可考虑补加光引发剂；但若使用过量引发剂，则常会产生干酪状的固化涂层。这可能是由于产生大量引发中心，从而导致分子量比较低的聚合物链而造成的。此时，加大紫外光剂量可能是另一选择。塑料内常有增塑剂，它们对 UV 体系通常无碍。实际上，它们的存在可能会对界面附着力有利。但若使用某些颜料，则可能有渗色的倾向。因为这些颜料会从固化的涂层渗入到基材中。应避免使用明显有这种倾向的颜料，其他颜料也应在实验室仔细检验。由于水会对塑料表面的印刷产生不利影响，故大多数印刷采用干法胶印。

塑料制品在过热时可能变形，受到超剂量 UV 辐照的可能使聚合物降解，故光照强度和在 UV 灯下的停留时间都受到限制。在灯管下安设红外滤光片或加大风量可使这类问题得到缓解。

最常用的聚合物是聚苯乙烯，它可模铸成各种不同的形状。例如，它可膨胀成软泡沫塑料，也可铸成坚韧、高冲击强度的制品。所以每一类制品中会有各种不同性质的表面需要我们考虑。况且，聚合物可能含有蜡、表面活性剂和抗静电剂，在成形期间或之后常发生迁移，遗留在表面，而此遗留量是无法预测的。为此，基材在印刷之前常要经过加热或电晕放电处理。这些情况都会影响到油墨的效能。

其他常用的塑料基材有聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙烯及 ABS 与 PET 的共聚物等。

4.2.3 金属装饰用 UV 固化油墨

UV 固化油墨早就引起了金属装饰行业的兴趣。UV 技术革除了设备投资大、运行费昂贵的大型热干燥系统。但与其他市场比较，UV 固化油墨占据金属装饰的市场仍然很小。原因是，第一，油墨对金属基材、底漆或底涂层必须有足够的附着力，UV 固化油墨固化时的收缩对附着力非常不利；第二，固化油墨必须能承受进一步的加工，包括容器在填装之前的机械加工和加热，而且如果被印刷的材料相互堆叠，油墨必须不相互弄污或磨损；第三，很多金属容器用于盛装食品，故毒性因素最为重要。和纸板用的片式胶印油墨不同，金属基材常要求不透明的油墨，尽管如此，金属装饰用 UV 固化油墨也取得了长足的进展，一般金属装饰用 UV 固化油墨可分为白色底涂层和彩色油墨两类。

(1) 金属装饰用 UV 白色油墨

不透明的白色底涂料配方示例于表 6.4-30。

表 6.3-30 UV 固化白色不透明金属涂料

名 称	含量（质量分数）/%
环氧丙烯酸酯树脂	10
聚酯丙烯酸酯树脂	15
稀释单体，如 DDA	8
二苯甲酮	3
共引发剂	4
Quantacure EPD	2.5
滑石粉	2
紫罗兰色调色剂基质	1
蜡	1
二氧化钛颜料	53.5

与其他配方不同的是，为赋予白色不透明的特性，颜料约占配方的 50%。遗憾的是，即使以此用量，其遮盖力可能还不足以符合各项要求，配制者常不得不兼顾遮盖力和适当的树脂/颜料比，以确保油墨固化后达到合格的性能。

金属片材装饰油墨所需的黏度通常比纸板油墨的高得多。低聚物的选择要根据固化速率和优良的化学与物理性能综合考虑。只要对固化速率无不利影响，可考虑掺入芳香族聚氨酯丙烯酸酯，以增强固化涂层的综合性能。

复合光引发剂组的挑选必须顾及固化厚且不透明油墨的要求。在上例中，可使用硫杂蒽酮类引发剂。虽然这类引发剂可能导致泛黄，但添加微量紫罗兰色调色剂可将其掩盖。或者，可以使用水白色的 Irgacure 651 或 DEAP。据说，这种依靠光均裂机制的引发剂能提供比较彻底的完全固化。这是因为引发剂在 UV 灯下感光后的一些时间会继续热分解之故。该配方中也用了不溶于水的胺活化剂。如果用干法胶印方式施工，也可考虑其他胺（如三乙胺）。需指出的是，对于白色油墨，活化剂的用量总是应减至最小，因为胺的氧化产物常是有色的，且随着时间推延会使涂层泛黄。所用的二氧化钛颜料有许多等级，用在 UV 体系中有的比较成功，有的则不然。

使用紫罗兰色调色剂出于三种原因。其一，用以掩盖引发剂体系或其后光解产物引起的泛黄；其二，聚合物体系或在固化时或经老化，本身常有变黄的倾向；其三，使用紫罗兰色调色剂允许在油墨配方中引入其他介质。

(2) 金属装饰用 UV 彩色油墨

上述白色油墨配方为一般色调范围的 UV 固化金属装饰油墨奠定了良好的基础。区别在于彩色油墨的色淀在 20% 左右。表 6.4-31 是绿色油墨配方的实例。

表 6.4-31 绿色金属装饰 UV 固化油墨

名 称	含量（质量分数）/%
环氧丙烯酸酯	40
丙烯酸氨基甲酸酯	18
酞菁绿	18
二芳酰胺黄	2
聚乙烯蜡	6
聚四氟乙烯蜡	1
二苯甲酮	6
异丙基硫杂蒽酮	4
Quantacure EPD	5

虽然 UV 固化法并不像常规金属油墨固化时要经历高温，但为了其他原因，可能需要油墨能经得起类似的极端条件，例如，在包装食品前要经受蒸汽消毒。金属容器用的油墨一般带有很厚的稠度以很高的黏性使用。通常选用非常稠的预聚物，并只使用少量单体便可方便地达到这些参数。

UV 技术印刷的产品，其最终用途是极其广泛的。典型的



有啤酒罐、饮料罐和喷雾剂罐。可以在片材上印刷然后成形，也可以使基材预先成形，再在“心轴上”印刷。施工方法可以用标准的平版印刷法，也可以经由干法胶印头印刷。

金属印刷的生产率往往要比纸板胶印法稍低一些，而且，因为金属不受加热的影响，因此可使用更多灯管处理含湿基材。这些因素使该配方比一般适用于 UV 固化的体系有更大的灵活性。

4.3 UV 丝印油墨

4.3.1 UV 丝印油墨的特点

丝网印刷是一种发展迅速的印刷方式，和平印、凸印、凹印被称为四大印刷方法。将丝、尼龙、聚酯纤维或不锈钢金属丝网绷在网框上，将其张紧固定，再用手工或光化学（照相）的方法制出版膜，用版膜遮挡图文以外的空白部分。将丝网印刷用油墨放入网框内，用橡皮刮墨板在网框内加压刮动，这时油墨即从无版膜的网孔处透过，将图文部分印在丝网下面的纸上或其他承印物上，这种印刷称为丝网印刷。丝网印刷有以下的特点。

1）承印物的形状和大小无限制　丝网印刷不仅可以在平面上进行，还可以在瓶、杯等圆柱、圆锥体的曲面上进行，而且能印刷超大型的广告画、垂帘，还能在厚膜集成电路等超小型、超高精度的物品上进行印刷，承印物上的油墨层非常厚。

2）凸版和平版印刷物上的油墨厚度只有几微米，凹版印刷也只有 12 ~ 15 μm，而丝网印刷的油墨厚度可达到30 ~ 100 μm。因此油墨的遮盖能力特别强，可在全黑的纸上或金属板上作纯白的印刷。此外，可利用墨层厚的特点进行诸如电路板之类的多种工业用品的印刷。

3）可使用各种油墨印刷。丝网印刷可使用水性、油性、合成树脂性及乳剂型、粉状型等各种不同种类的油墨，在不同条件下，对任何材料可做满足各种目的的印刷。

4）版面柔软　丝网印刷柔软而富弹性。所以不仅能够在纸张、纺织物等柔软的材料上进行印刷。而且还能够很容易地在玻璃、金属、硬质塑料等硬度高的板面或成形物的面上直接进行印刷。

5）印刷压力非常小　因为丝网印刷的印刷压力非常小，所以在加压容易损坏的玻璃等材料上也可以进行印刷。

如上所述，在用凸版、平版、凹版印刷非常困难或不可能印刷的情况下，丝网印刷均可进行，所以其用途是非常广泛的。但是丝网印刷因为网版的限制，印刷分辨率较低，不容易进行精确的套色印刷，而且印刷速率一般不高。

UV 丝印油墨在 1974 年就已经出现，但实质性进入工业生产，是 20 世纪 80 年代的事情。紫外线固化型油墨和溶剂型油墨相比，其干燥方式和溶剂型构成本质的不同，它的干燥是通过紫外线的照射来完成的，不存在组分挥发，固化干燥后，墨膜厚度基本和湿膜一致，可形成 100% 的覆膜，所以不仅有光泽和亮感，而且具有交联固化膜特有的各种优良适性。如：耐热性、耐摩擦性、耐化学药品性等。紫外线固化型油墨由于没有溶剂，就没有热干燥的必要，可以瞬间干燥，提高了工作效率；不释放溶剂，从而减少了污染，节约能源；不照射紫外线就不会固化干燥，所以油墨在版上的稳定性能良好；能印刷不耐热的承印物；干燥所需要的能耗减少；干燥装置实现了小型化，减少了干燥装置的占地面积。

丝网印刷法的油墨层很厚，由于颜料遮挡了紫外线，这也对其底层固化提出挑战。前面已经提到，油墨越厚，底层固化速率越低，需要更长时间的照射，接受更多的光能，才有可能固化。而使光固化速率降低，这无疑会降低整体生产效率。由于丝网印刷速率也很慢，即使是现代的转筒丝网印刷机也很少有超过 130 m/min 的，这样，就可能有较长的灯下停留时间，印刷油墨的厚度几乎就是墨膜的厚度，可以考虑使用较薄的丝网，降低墨层的厚度，这样既可以提高光固化速率，还可以节约油墨消耗量，节约成本。

光固化丝印油墨对连接料的限制很少。根据快速固化和产品耐用等要求，可选择环氧丙烯酸酯为主体树脂。在附着力不够理想时，可以考虑将其与聚酯丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯混用。

光固化丝网油墨中稀释单体的用量很大，如果和色淀（主要由填充剂组成）结合起来，即可达到丝网印刷所需的松而软的流变要求，选用的稀释单体应有优良的降低黏度能力，固化快，而且如有必要，还应有“咬”入基材的倾向，从而增高附着力。经常选用 TPGDA 或 HDDA 之类单体。为了改善交联和固化速率、光泽度以及产品的耐用性，也可使用混合稀释剂，除上述的二官能丙烯酸酯外，还可引入部分 TMPTA 之类的三官能单体。

由于要固化厚的油墨层，故必须选择合适的复合光引发剂。通常二苯甲酮与标准的胺活化剂的效率是不足的，不过混合使用二苯甲酮和米蚩酮是例外。但是，只有在油墨制造者和用户都能接受米蚩酮的毒性情况下才能使用。此外，新开发的米蚩酮的替代品——MEAB，即4,4′－二甲乙氨基二苯甲酮，是一种选择活性很高的活化剂。

不同的颜料着色能力差别很大，白色颜料最常用的是钛白粉，着色能量很强；黑色颜料是炭黑，炭黑品种多，品质差别也大；彩色颜料一般是有机颜料，着色强，色彩鲜艳。颜料的用量达到 5% ~ 10% 时，一般原则上即可获得相对不透明的色调。为了调整墨性和降低成本，经常加入的填料有碳酸钙、滑石粉等。典型的丝网油墨呈疏松的膏状物，需有一定触变性，有些无机填料本身就能产生这种效应，气相二氧化硅、膨润土是常用的触变改性剂。典型配方见表 6.4-32。

表 6.4-32　UV 丝网印刷油墨配方

名　称	含量（质量分数）/%
颜料	10 ~ 30
丙烯酸酯树脂	35 ~ 60
稀释单体	15 ~ 50
光引发剂	3 ~ 7
添加剂	1 ~ 5

4.3.2 UV 丝印油墨的种类和配方举例

传统丝印油墨的应用对象十分广泛。针对价格、固化速率、膜厚等特点，UV 丝印油墨主要在塑料、纺织品、搪瓷、玻璃、商标、电子线路板制造等方面应用较广。

UV 丝印油墨的主要应用领域是装饰板状和预成形的 PVC 和 PE，聚乙烯材料的表面能低，印刷前一般要表面处理（如电晕处理、火焰处理等）以提高表面张力，有利于油墨对底材的附着性。聚乙烯的光固化油墨的连接料的选择很重要，通常选择表面张力较低，柔性好的树脂和单体，如聚酯丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯和HDDA、NVP或异冰片丙烯酸酯等。聚氯乙烯表面能较高，附着容易解决。由于紫外光固化属于低温固化，特别适合热敏性的塑料基材的印刷。UV丝网印刷法对塑料装饰人员特别有利。丝网印刷工艺能提供平版印刷达不到的光泽度和产品耐用性。在调整黏度时，可以在一定范围内使用溶剂和增塑剂，添加增塑剂不能过量，否则干燥性能就会下降，这一点一定要注意。

表 6.4-33 是一个由英国Akcros化学品公司提供的 UV 丝印油墨参考配方，适用于 PVC 的印刷，附着力优良。

表 6.4-33　UV 丝印油墨参考配方

组分类别	组分牌号	比例（质量分数）/%
颜料	Irgalite Blue GLG	5.0
聚氨酯丙烯酸酯	Actilane 210TP25	30.0
环氧丙烯酸酯	Actilane 320TP20	10.0
活性稀释剂	Actilane 440	10.0
活性稀释剂	Actilane 421	20.0
混合光引发剂	—	10.0
助剂(包括填料、流平剂、消泡剂)	—	5.0

该配方中的颜料Irgalite Blue GLG相当于国内的酞菁蓝BGS，用量只有5%，通过高膜厚达到满意的色度和遮盖力。环氧丙烯酸酯Actilane 210主要赋予油墨快速的光固化性能，并提供硬度，TP25表示树脂中含有25%的活性稀释剂TPGDA，用以降低黏度，便于出料。Actilane 320是相对分子质量1500左右的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯，主要赋予固化墨膜柔韧性和附着力，包括对颜料、对承印面的附着力。Actilane 440是基于丙二醇聚醚的四官能度丙烯酸酯稀释剂，除降低黏度外，其主要作用是提高固化速率和交联度。Actilane 421为2PONPGDA，黏度低，稀释能力强，其较低的固化收缩率对增进附着力有益。该配方黏度为5 000 mPa·s（25℃），固化后对PVC承印面附着力优良。

表6.4-34是白色UV丝印油墨配方。

表 6.4-34　白色 UV 丝印油墨配方

组分	比例（质量分数）/%	组分	比例（质量分数）/%
聚氨酯丙烯酸酯	27.75	钛白粉	25.0
环氧丙烯酸酯	10.0	润湿剂 SR022	0.25
SR339	30.0	流平剂 SR012	1.0
光引发剂 SR1135	6.0		

环氧丙烯酸酯与聚氨酯丙烯酸酯的功能基本同前一配方。SR339为活性稀释剂丙烯酸苯氧乙酯，稀释能力强，在油墨中提供部分柔顺性，并促进附着力。SR1135是由含HMPP侧基的低聚物（大分子引发剂）、2,4,6－三甲基二苯甲酮及TPO三者组成的复合光引发剂，其中TPO赋予380 nm以上的吸光性能，该复合引发体系可使油墨表层、深层固化完全，固化速率快，无气味，不泛黄（这对白色油墨尤为重要）。因为钛白颜料含量高达25%，使用较高比例的光引发剂就很必要。该配方黏度为2 250 mPa·s（25℃）；固化墨膜铅笔硬度3H，附着力良好。表6.4-35是黑色UV丝印油墨参考配方。

表 6.4-35　黑色 UV 丝印油墨配方

组分	比例（质量分数）/%	组分	比例（质量分数）/%
脂肪族聚氨酯丙烯酸酯	0.8	ITX	0.5
TPGDA	20.0	DMPA	4.0
3EOTMPTA	28.0	炭黑	6.0
双季戊四醇五丙烯酸酯	10.0	润湿剂	0.2
MMMP（Irgacure 907）	4.5		

该配方中以聚氨酯丙烯酸酯为主体树脂，没有环氧丙烯酸酯，固化速率本来会受影响，还可能导致表面固化较差的弊病，但使用高官能度的双季戊四醇五丙烯酸酯以及3EOTMPTA，光固化速率得以大大提高。光引发剂HMPP和DMPA都很难有与炭黑竞争吸光的能力，ITX却可以其较宽、较强的吸光性参与同炭黑的竞争吸光，获取光能，通过敏化作用，将能量传递给HMPP和DMPA，间接实现光固化。配方中可见，作为光敏剂的ITX，其浓度比较低，这是因为过高的浓度反而增加对油墨底层的光屏蔽。该配方油墨有一定柔韧性，适合软性底材的印刷。表6.4-36是印刷塑料瓶的UV固化油墨配方。

表 6.4-36　印刷塑料瓶的 UV 固化油墨配方

名　称	含量（质量分数）/%
石质玉红颜料	10
碳酸钙填充剂	15
环氧丙烯酸酯树脂	25
聚酯丙烯酸酯树脂	5
稀释单体：HDDA	25
TPGDA	5
引发剂：2－CTX	4
环氧丙烯酸酯（DEAP）	4
胺活化剂	3
聚乙烯蜡	3
表面活性剂	1

塑料瓶用丝网油墨的复合引发剂还可由等量硫杂蒽酮和Irgacure 651的混合物组成。它们能提供良好的色泽、附着力和光泽度，与印刷电路板用的“阻焊”油墨形成很好的对照。

第二大应用领域是印刷电路板，要求油墨能提供耐酸的模板，然后蚀刻电路，蚀刻后的铜质电路用碱除去耐蚀刻涂层，然后在需要与触点保持界面联系的电路部分涂上一层保护性的阻焊油墨，供此用途的油墨色彩要控制得很浅，以便能目测电路。表6.4-37是阻焊用UV固化油墨配方。

表 6.4-37　阻焊用 UV 固化油墨配方

名　称	含量（质量分数）/%
酞菁绿	1
硫酸钡填充剂	25
环氧丙烯酸酯低聚物	45
TMPTA	18
二苯甲酮	6
米蚩酮或其乙基同系物	2
表面活性剂和添加剂	3

对阻焊油墨来说，硫杂蒽酮类引发剂也可使用，但必须确定它们的最佳用量。这时，所要求的主要是耐热性焊接、耐酸性焊剂和对铜质电路有良好的附着力。

丝网印刷广泛用于制作广告和标记。在纸板上，适合紫外光固化的油墨配方几乎不存在什么困难。但是，在金属标记方面，可能需要用底涂层，以确保适当的附着力。对于软性塑料基材的标记而言，应考虑在配方中适当加入些单官能丙烯酸酯柔软单体。表6.4-38是红色UV丝印油墨配方。

表 6.4-38　红色 UV 丝印油墨配方

组分	比例（质量分数）/%	组分	比例（质量分数）/%
立索尔宝红	10	2－氯硫杂蒽酮	4.0
碳酸钙填料	15.0	DMPA	4.0
环氧丙烯酸酯	25.0	活性胺助引发剂	3.0
氯化聚酯丙烯酸酯	5.0	聚乙烯蜡	3.0
HDDA	25.0	表面活性剂	1.0
3EOTMPTA	5.0		



该配方油墨适合塑料软管丝印，配方中氯化聚酯丙烯酸酯既可参与固化，又能提高对塑料承印面的附着力。2-氯硫杂蒽酮和活性胺组成夺氢型光引发体系，前者较强的吸光和高引发活性对墨膜底层固化有利。DMPA在立索尔宝红颜料下，可透过其透光窗口吸光引发聚合。总体上说，引发体系的性价比得以提高。调整颜料、光引发体系及黏度，也可以获得其他颜色的配方。

UV丝印油墨较低含量的颜料和无机填充剂，以及较高的印膜厚度，使得印品往往具有较高的光泽度，因此 UV 丝印所得到的印品可不进行印后罩光处理，就能达到基本满意的感官效果。

5　UV 固化黏合剂

光固化黏合剂是一种新型、高效的特种黏合剂，具有节能、环保、高效的特点。但是光固化黏合剂的固化必须通过紫外光的照射才能发生，所以至少被粘材料的一面需要能够透过紫外光，这样，适用的黏结材料大大减少。同时，光固化黏合剂存在某些性能的缺点，如由于固化收缩较大，和底材附着力较差，加之成本较高，价格昂贵，限制了应用的领域。一般地说，UV 固化的黏合剂的发展规模没有光固化涂料和油墨那样大。但是，近年来，随着光固化技术的迅速发展，存在的问题不断得到解决，光固化的黏合剂随之得到较快的发展。

光固化黏合剂的固化方式和普通黏合剂不一样，但是作为黏合剂使用，却具有共同的要求。本节首先讨论有关 UV 黏合剂的性能和影响因素。然后阐述光固化黏合剂及其应用。

5.1　紫外光固化黏合剂

一般黏合工艺是用液体黏合剂将两个被黏件黏合后再固化，而使用 UV 固化黏合剂则要求两个被黏件之一是透明材料，紫外光才能透过该材料，保证固化。当然，压敏黏合剂是例外，它是在基材表面涂胶直接固化，固化后在仍保持着黏性的表面用隔离层保护，以便储存，使用时去掉隔离层即可黏接在其他表面上。此外，由于 UV 固化体系中的光引发剂及紫外光照后产生的引发剂碎片容易迁移，因此不适合在食品、医药等特殊场合的应用。因此，与 UV 固化的涂料与油墨相比，UV 固化的黏合剂在整个黏合剂市场中所占的份额相对要小一些。

尽管受到上述因素的制约，紫外光固化黏合剂市场仍然在持续稳定地发展，并已经占有了一定的市场。紫外固化胶黏剂的组成与紫外涂料基本相同，紫外光固化黏合剂当前也主要是以自由基引发的丙烯酸酯类单体和低聚物为基础，阳离子型 UV 固化黏合剂则正在快速发展。只是为了获得较高的强度活性，通常稀释剂用量较少。为了使黏合面界面有强的黏接力，配方中常添加偶联剂和丙烯酸磷酸酯。表 6.4-39 和表 6.4-40 为紫外固化胶黏剂的配方及性能举例。

表 6.4-39　UV 固化黏合剂配方

组　分	含量（质量分数）/%
甲基丙烯酸-1,2-聚丁二烯	70
2-羟乙基丙烯酸酯	30
苯偶姻乙醚	1
丙烯酸磷酸酯	0.03

注：固化用高压汞灯为 300 W，照射距离为 20 cm，照射时间为 10 min，被黏合材料厚度为 5 mm。

表 6.4-40　紫外固化胶黏剂黏合玻璃和各种材料的强度

各种材料	抗张断裂强度/N·cm^{-2}	备　注
玻璃板	836	
钢板	846	
铝板	1 176	
有机玻璃板	210	有机玻璃板断裂
硬质 PVC	218	硬质 PVC 断裂
不锈钢	1 578	
钢板	1 112	

影响 UV 黏合剂性能的因素如下。

以1,2 聚丁二烯三甲基丙烯酸酯和反应性的单体（7:3 质量比）混合物紫外光固化树脂的粘接特性为例，分别就不同的光引发剂，黏合剂组成，外界环境等影响因素，讨论 UV 树脂在氧化铝基质上的粘接强度（抗拉），说明 UV 黏合剂的性能与组成的关系。结果列于表 6.4-41。从表中可以看出，事实上无论是均裂型（苯偶姻异丙醚和苯偶姻），还是提氢（2-甲基蒽醌、苯偶酰和二苯甲酮）型，这些光引发剂对于粘接强度的影响效果是类似的，它们之间没有明显的区别。含有苯偶姻或二苯甲酮的树脂在低引发剂浓度和短的辐照时间内，具有低的粘接强度，其原因可能是树脂反应活性低以及固化不完全。热分析结果也验证了这一点。

表 6.4-41　光引发剂和固化条件对 UV 树脂抗拉强度的影响

光引发剂	光引发剂用量（相对树脂用量，质量分数）/%	辐照时间/min	辐照距离/cm	抗拉强度/MPa
苯偶姻异丙醚	1	3	15	6.4
2-甲基蒽醌	1	0.5		7.4
		1		7.6
		3		7.5
		5	15	7.6
	0.5	3		7.0
	2			6.8
	1		10	6.6
	1		20	7.2
苯偶酰	1	3	15	4.6
二苯甲酮	1	0.5	15	3.1
		1		6.8
		3		7.2
		5		7.0
苯偶姻	1	3	15	4.8

在含有2-甲基蒽醌的体系中，辐照时间在0.5~5 min、辐照距离在10~20 cm时，抗拉强度几乎不变。灯具也使用热紫外光，树脂的温度在辐照期间由 50℃ 升到 150℃。因此，可见紫外光热并不影响抗拉强度。这样，由于具有很快的固化速率和良好的表面固化质量，再加上不易受固化条件的影响，在后续实验中用2-甲基蒽醌（1%，质量分数）作为光引发剂。

（1）反应性单体的影响

另外，还有几种甲基丙烯酸酯的树脂在 25℃时的抗拉强度报告。结果表明，使用了多官能度单体（EGDMA 和 TMPTMA）的树脂对于氧化铝板表现出较差的黏合强度，主要是黏附破坏。如果树脂中具有含羟基的单官能度单体



(2－HEMA和2－HPMA)，其黏附力要比那些含单官能度单体(n－HMA，2－EHMA和LMA)树脂的黏附力大。主要破坏类型是混合型（内聚破坏和黏附破坏），只有月桂甲基丙烯酸酯例外，表现为内聚破坏。这可以由树脂的力学性能得到解释。几种 UV 树脂的玻璃化转变温度列于表 6.4-42。

表 6.4-42　UV 树脂的玻璃化温度

单体	LMA	2－EHMA	n－HMA	2－HEMA	2－HPMA	EGDMA	TMPTMA
T_g/℃	－40	－40	0	10	10	40	50

注：LMA 为月桂甲基丙烯酸酯；
2－EHMA 为 2-乙基己基甲基丙烯酸酯；
n－HMA：己基甲基丙烯酸酯；
2－HEMA 为 2-羟乙基甲基丙烯酸酯；
2－HPMA 为 2-羟丙基甲基丙烯酸酯；
EGDMA 为乙二醇二甲基丙烯酸酯；
TMPTMA 为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

这里，T_g 值是通过测量树脂硬度的变化得到的。UV 树脂的力学性能列于表 6.4-43。

表 6.4-43　UV 固化树脂的力学性能

性能	LMA	2－EHMA	n－HMA	2－HEMA	2－HPMA	EGDMA	TMPTMA
抗拉强度/MPa	1.2	2.5	5.9	14	15	11	10
断裂伸长率/%	54	85	38	39	18	9.5	9.0
弹性模量/MPa	1.9	2.5	18	32	100	94	94

如果 UV 树脂的 T_g 比测量温度（25℃）高，抗拉强度就会下降。如果树脂体系中具有含羟基的单体，则黏合强度就好。树脂中含月桂甲基丙烯酸酯单体却并不能表现出良好的黏合强度，尽管它的 T_g 最低。在这种情况下，破坏为内聚破坏，主要是树脂强度不够所致。另一方面，含有含羟基单体(2－HEMA及2－HPMA)的树脂将比那些含有多官能度单体(EGDMA和TMPTMA)的树脂表现出较高的强度和断裂伸长率。这可能是因为前者比后者更容易通过羟基形成较多的分子间氢键，并且这种氢键参与了黏附作用。

含多官能度单体树脂表现出异乎寻常的低粘接强度。这表明，尽管相比较而言它有低的固化温度，但是在这类 UV 固化树脂中有了比较明显的内应力发展。为此，根据样品相对密度的变化，测量了 UV 固化树脂的体积收缩（为产生内应力的一个原因)。结果列于表 6.4-44。从表中可以看出，单官能度单体与多官能度单体之间没有明显的差别。这表明，在这种情况下，由于聚合体积收缩所导致的粘接强度差异不一定具有很重要的影响。

表 6.4-44　UV 树脂的体积收缩率

单体	2－HEMA	2－HPMA	EGDMA	TMPTMA
体积收缩率/%	10.4	10.0	10.4	9.4

(2) 吸收水分的影响

在沸水中煮1 h后测量试样的抗拉强度的实验表明，对于含有多官能度单体的树脂(EGDMA和TMPTMA)，其粘接会在基质和树脂之间的界面上发生完全破坏。在沸水中煮过后，对含有2－EHMA 的树脂，其抗拉强度有一定程度的减少。另一方面，含有2－HEMA、2－HPMA、n－HMA 或LMA的树脂黏合强度下降很小。含有LMA和2－EHMA的树脂主要表现为内聚破坏。这些现象可能与水煮后力学性能发生了变化有关。

UV 固化树脂抗拉强度在所有吸收水分的条件下都有下降，但是下降幅度不等。含有 LMA 或 2－EHMA 的树脂，其断裂伸长率大幅下降。结果对含有 EGDMA、TMPTMA、2－EHMA或LMA的树脂，其弹性模量在水煮之后增加；而含有2－HPMA、2－HEMA或 n－HMA的树脂弹性模量减少。正如我们已经看到的那样，对含有EGDMA或TMPTMA(T_g＞室温）的树脂，吸水后抗拉强度大幅下降且树脂内聚力增加。由于 UV 固化在相对较低的温度下发生，对于 UV 固化的树脂，如果将其置于高于固化温度的环境下，含有多官能度单体的树脂体系更易发生交联反应。含羟基单体的树脂体系大约有2%～4%的水分吸收；而在类似的情况下，其他含有单官能度单体的树脂体系大约有 4%未反应单体蒸发，水煮对弹性模量的影响可由交联反应、水分吸收以及未反应单体的蒸发来解释，这些事实可通过在 100℃下1 h的热老化试验来验证。

(3) 添加剂的影响

研究人员还对几种应用硅烷偶联剂（如 γ－氨丙基三乙氧基硅烷）的体系进行了研究。结果表明，对于含有2－HEMA（T_g＜室温）的树脂，抗拉强度值可以达到10 MPa以上，并且水煮的影响较小。对含有EGDMA(T_g＞室温）的树脂，结果却有很大的不同。使用硅烷偶联剂或类似添加剂后，抗拉强度值会大幅度地增加。然而，一旦树脂在水中煮过以后，抗拉强度在所有有添加剂的情况下都下降。这表明，单体的特性要比添加剂的特性对黏合强度的影响大得多。

(4) 丙烯酸酯预聚物的影响

对几种紫外固化预聚物（环氧二丙烯酸酯和有机硅二甲基丙烯酸酯）的研究表明，预聚物的种类对黏合剂的抗拉强度有比较明显的影响。

抗拉强度，尤其是在经过水煮以后，按以下顺序递减：环氧二甲基丙烯酸酯，1,2-聚丁二烯二甲基丙烯酸酯，有机硅二甲基丙烯酸酯和环氧二甲基丙烯酸酯。这里环氧二甲基丙烯酸酯是柔性预聚物，每一个分子中具有 4 个氧化乙烯单元。当树脂的 T_g 大于试验测试温度时，抗拉强度有一个大幅下降区域。这表明使用各种紫外固化树脂，树脂内应力对抗拉强度有非常重大的影响。

综上所述，黏合抗拉强度受到树脂内应力的重大影响。在树脂中添加含羟基单体，将有利于得到优异的黏合强度。多官能度单体在吸收了水分以后，由于内应力的增加会大幅度地降低粘接强度。以下的材料和变量的组合或许是比较好的配方组合搭配：柔性环氧二甲基丙烯酸甲酯和1,2－聚丁二烯二甲基丙烯酸酯，含羟基甲基丙烯酸酯单体，2－甲基蒽醌和含氨基的硅烷偶联剂。

5.2　UV 固化黏合剂

当前，UV 固化黏合剂类型主要包括：压敏黏合剂、层压黏合剂和热熔胶等。紫外固化黏合剂的主要用途有：①光学棱镜（包括光学反射镜片）的组合，定位粘接；②电子元件的固定；③光导纤维成束、成带、连接；④注射针头和塑料针筒的黏合；⑤首饰的钻石粒粘接，工艺晶体黏结（水晶、玻璃等材料）以及螺母、螺栓的固定粘接等。

5.2.1　装配黏合剂

UV 固化黏合剂成功用于电子工业已有多年，这个领域需要固化速率快、铺展能力好、易于控制的黏合剂。电子工业中黏合剂的用途很多，例如，线圈黏结、扩音器膜黏结、导管中导线的黏结与密封、液晶显示器黏结和膜开关黏结等。

一个较为特殊的应用是共形涂层，用于保护印刷线路板上印制图形的表面。为使被遮盖区域完全固化，特别采用了双固化体系：在首先进行紫外光固化后，第二步（热固化、潮湿固化或氧化固化）用于增强第一步的紫外光固化。

UV 固化黏合剂在医疗器械上也有许多应用。例如，针头等物件与注射器、过滤器、动脉仪等阀门或多向接头及其他



配件的黏结。这涉及到许多不同基材的黏结，诸如不锈钢、铝、玻璃、聚碳酸酯、PVC和其他热塑性材料。而且常需要填充并黏结窄缝，所用的黏合剂要求耐消毒、安全可靠，因为病人的生命往往取决于这些器械的功能。

光学扫描系统的光路含有各类关键组件，比如激光器和探头、透镜、反射镜及光栅等。这些组件在批量生产时要进行大量组装，而同时要求容差很小，对使用环境具有很好的稳定性。

表6.4-45列出了Laser Vision光路里一些组件的典型光学容差值（基于甲基丙烯酸酯的标准UV黏合剂）。

表6.4-45 Laser Vision光学容差

种　类	定位/μm①	稳定性/μm①
平行光线透镜	50	200
光栅	100	200
激光器	50	0.5
探头	0.5	0.5

① 所列容差为光轴方向（即 z 方向）。

安装组件的一个选择就是使用黏合剂。要将不同的基质（玻璃、塑料和金属）连接起来而又不能很重是先决条件。往往还要求体积不能太大。对于在线大量生产，UV固化黏合剂是一个很好的选择，正如同在表6.4-46中所示的那样，由于黏合剂聚合收缩问题，可能在三维方向上存在定位问题，正如同球形透镜涂料一样。就这一点而言，激光器及探头是极其精密的组件。对于商品化的UV黏合剂（Loctite 359），聚合收缩率为6%。这对于三维方向来说，结果不能实用。要正确定位，就需要UV黏合剂的体积收缩为零。可通过以下两种途径来减少聚合时的体积收缩：添加丙烯酸酯预聚物；加入无机填料。然而，以上两种情况都将导致反应时间延长（降低固化速率），黏度增加及力学性能（黏合强度）下降。例如，加入2%～5%的aerosil（硅胶）后，聚合体积收缩将减少到3.5%，但同时固化时间增加3倍，这主要是由于改性后Loctite黏合剂的透明性变坏所致。

使用UV固化环氧树脂以后，将会使聚合收缩减少。但由于反应速率相对较慢，在一定程度上限制了这类树脂的使用。即使是最快速的类型（使用碘盐为光引发剂），在类似条件下，也比Loctite黏合剂慢10倍，且聚合收缩率达2%。这类问题不能通过化学的方法来解决。然而，通过使聚合收缩的影响主要集中于 x、y 方向，而不是 z（光轴）方向来改变黏合的方式，Loctite 359 UV黏合剂解决了此问题。通常黏合方式的间隙和优化后的黏合方式间隙，在表6.4-46中，列出了定位和环境试验后的稳定性结果。从表中可以看出，改性黏合剂结构对激光器和探头可得到接近容差的结果。事实证明Loctite 359及类似的黏合剂对Laser Vision光路生产能得到较好的结果。

表6.4-46 模拟实验结果

结构	定位/%	稳定性/%
通常间隙	4.9	8.2
改进后间隙	1.0	0.3

5.2.2 压敏黏合剂

压敏黏合剂是一类无需借助于溶剂、热或其他手段，只需施加轻度指压，即能与被黏物黏合牢固的黏合剂。它主要用于制造压敏胶黏带、黏合片和压敏标签。由于使用方便，揭开后一般又不影响被黏物表面，因此用途十分广泛。

压敏胶黏合剂采用UV固化技术可能是最理想的选择，因为压敏胶产品是单面涂胶、平面涂敷、固化需要高速。UV固化技术能以紧凑的设备代替庞大的干燥通道，非常适合压敏胶产品的工艺要求。正因如此，该领域的许多研发者都抓住了这个机会。目前，水基和溶剂型压敏胶产品仍以较好的性能和较低廉的价格优势占据着较大的市场份额。

随着对环境保护的重视，已经有越来越大的压力要求用在生态学上较能接受的替代品去取代有机溶剂型黏合剂。

紫外光固化黏合剂可通过将适当的聚合物溶解在活性稀释剂中制得，所产生的黏性取决于所用的聚合物（或聚合物混合物）的性质以及稀释剂的稀释能力。

一般来说，丙烯酸异辛酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸异冰片酯或 N-乙烯基吡咯烷酮这样的单官能稀释剂有利于降低固化产物的 T_g，固化产物基本上是热塑性的材料。可以通过加入少量HDDA、TEGDA或TMPTA之类多官能丙烯酸酯的方式来适度调节、控制成品黏合剂的性质。但是目前一些价廉且适用于压敏胶的活性稀释剂，常常挥发性较大，且有特征气味。这可能是今后紫外光固化黏合剂需要进一步改进的地方。

另外，要使活性单体最大限度地转化成聚合物，还要选择高效的光引发剂并与固化设备匹配。表6.4-47和表6.4-48是UV固化压敏胶黏合剂的典型配方。

表6.4-47 UV固化压敏胶黏合剂的典型配方（Ⅰ）

名　称	含量（质量分数）/%
HycarHTBN1300 17（B.F.Goodrich）	15
顺丁烯二酸二癸酯	5
丙烯酸系共聚物/乙酸乙烯酯	50～60
丙烯酸异辛酯	10
多官能丙烯酸酯	10～20
苯偶姻乙醚	3
Mark275（Witco Chemical公司）	0.5

表6.4-48 UV固化压敏胶黏合剂的典型配方（Ⅱ）

原　料	用量/份
光活性丙烯酸酯树脂	62.5
丙烯酸异冰片酯	35.0
Castomer U-0100	2.5
二乙氧基苯乙酮	2.0

紫外光固化压敏黏合剂虽然仍处于发展阶段，并且目前所占的市场份额也还不高，但它的潜在优势使相当多的研究者从事这方面的工作。例如，近来可参与共聚合的提氢型光引发剂受到很大的关注，提氢点可在交联的聚合物或与之混合的另一聚合物上，最简单的提氢点是叔碳原子上的氢。

5.2.3 层压黏合剂

许多种材料都可被层压黏合，例如纸张、聚酯薄膜、聚乙烯膜、金属箔和织物以及纸或薄膜材料，薄膜/薄膜，纸张等不同的组合。层压后可赋予材料各种不同的特性。大多数使用紫外光固化黏合剂的用户采用连续的卷筒材进料。UV层压黏合剂可按100%的固含量配制成各种黏度，以适合多种涂敷设备使用。

黏合剂组分的选择取决于被层压的两种表面。层压黏合的强度取决于黏合剂的内聚强度和黏合强度的组合。其中，内聚强度受 T_g 和伸长率的影响；而黏合强度则受润湿和界面间键合力的影响。

专门开发的聚酯丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯都可用作生产各种黏合剂的主要成分，以满足不同的实



际要求。有些基材如聚乙烯，与使用常规方法一样，即使用紫外光固化黏合剂也难以层压，但开发适合这类薄膜的层压黏合剂对于黏合剂制造厂并不存在不能克服的困难。紫外光固化的层压黏合剂已应用在下述领域：家具装饰膜的层压；柔性包装膜或箔的层压；标签生产中的层压；包装工业的复合层压。

家具装饰膜的生产线已经建立，黏合剂材料基于丙烯酸酯单体和低聚物。对于柔性包装材料的层压紫外光固化黏合剂的应用尚处于萌芽阶段，因基材不透明或其上印有图案，UV 固化不完全或不能固化。

另外，柔性包装材料一半以上用于食品包装，缺乏与相关法规的协调，所以 UV 固化黏合剂在该领域的市场还不大。

在标签工业中，复合层压是基本工艺。目标是以透明膜保护标签印面，印后再涂敷黏合剂，复压 PP 膜，射线透过 PP 膜使黏合剂固化；黏合剂多以丙烯酸酯类单体和低聚物为基础。

包装工业中涉及各种各样的层压材料，多数情况下是透明膜与纸或纸板的黏结，例如信封、口袋、盒子上透明窗的装贴。紫外光固化黏合剂适用于快速固化，还必须是耐热黏合剂，水基或热熔黏合剂均不能满足要求。

最近报道了 UV 固化的层压黏合剂的一个非常特殊的应用领域，即正在利用 UV 技术生产层压安全玻璃。照常规方法，聚乙烯醇缩丁醛膜用作夹于两片玻璃间的黏合剂。然后进行热滚压并将组合的玻璃放在压热机中，加热到 130℃并升压至 1.3 MPa。每批安全玻璃的总生产时间为 24 h。显然，UV 固化法提供了大大缩短生产周期和节省车间用地面积的机会。但是要达到非常高的质量标准、透明度和耐泛黄性等指标，技术难度较大，对这方面的研究和技术开发仍在继续。这种方法的另一个优点是提高经济效益，大大降低层压玻璃的价格，使它能更经济地应用于其他方面，例如办公楼和民宅的窗户。表 6.4-49 给出了通用的 UV 固化层压黏合剂的配方。

表 6.4-49　UV 固化层压黏合剂的配方

名　称	含量（质量分数）/%
聚氨酯丙烯酸酯	33
丙烯酸异冰片酯	33
TMPTA	25
颜料和稳定剂	5
光引发剂	4

近期还有关于以脂环族环氧为基础的阳离子型 UV 固化层压黏合剂的报告。它利用阳离子固化具有延迟聚合的特点，使用 UV 黏合剂后，引发较慢的固化反应，在其完全固化前，再与第二基材黏合。美国联合碳化物公司开发的阳离子固化的层压黏合剂包括脂环族环氧树脂和多元醇。它们有非常好的层压黏合性质：在固化后 30 min 内，其剥离强度达 190～230 gf/cm，而在 24 h 内，黏合强度即可达最大值。这样，即使对于不透明的基材，也可使用 UV 固化技术。此外，他们还发现，使用聚氨酯可以增加黏合强度，并延迟 UV 紫外光照后的固化时间，从而有助于增加黏合强度。该公司提供的配方列于表 6.4-50 供参考。

据称，这些配方在不同的湿度下用于不同的基质，皆可获较高的剥离强度。其中，配方 D 主要用于铝箔聚乙烯塑料的黏合。

表 6.4-50　阳离子固化层压黏合剂配方

组　成	A	B	C	D
CYRACURE® 树脂 UVR 6105	91	76	61	79
TONE® 多元醇 0310	5	20	35	—
ESTANE® 5701 聚氨酯	—	—	—	10
CYRACURE® 稀释剂 UVR 6216	—	—	—	6. 5
CYRACURE® 光引发剂 UVI 6990	4	4	4	3
CYRACURE® 光引发剂 UVI 6974	—	—	—	1
黏度（25℃）/mPa·s	260	350	470	26 500

层压黏合的一个重要市场是多种薄膜之间的黏合。多层薄膜或复合膜在工业及食品包装中占有很大的市场。很多包装材料都是由几种薄膜黏合在一起而制成的复合多层膜。每层膜都有自己的特点：如聚乙烯隔水且能热封，涤纶可隔氧，而尼龙则可保持食品的芳香味。这样将不同特点的薄膜组合在一起，就可使其具有食品包装或工业包装所需要的综合性能。

复合膜目前主要有两种生产工艺。一是共挤出技术，即由几台挤出机同时挤出并吹塑成膜。该技术的主要缺陷是一次性投资大且技术复杂。由于要求被挤出材料不仅热熔，而且熔点应相近，流变性能相似，故产品的种类受到很大限制。另一种方法是黏合技术。这是一个传统工艺，包括涂敷、溶剂挥发、压合、干燥或固化等步骤。由于环境保护的要求，属应被淘汰的工艺。

上述两种工艺存在的一个共同问题是聚烯烃类（聚乙烯、聚丙烯等）很难与其他极性聚合物（纤维素、涤纶、尼龙等）和无机及金属材料（玻璃、铝箔）相黏结。主要原因是聚烯烃的表面能太低。这种低表面能在生产上带来两个问题：一是许多复合膜很难被制备；二是即使能够制备也易剥落，从而影响产品的质量。目前工业上解决这个问题的主要措施是在聚烯烃的薄膜表面引入一些极性基团，如电晕处理、火焰处理等。共挤出技术则往往使用特种黏合剂（如离子型聚合物）。

表面光接枝是一种向表面引入特殊基团的表面改性方法，它的主要优点是可选择的官能团（单体）范围宽、接枝量多、并可定量控制。经上述措施可大大提高聚烯烃的表面能，然后即可用合适的黏合剂制备复合膜。通常把这种先进行表面改性，后复合的工艺称为两步法。

有研究者曾报道，根据对表面光接枝原理和方法，研究开发了光接枝制备复合膜的一步法工艺，即所谓的光接枝层合技术。以下介绍光接枝层压的原理和应用。

(1) 光接枝层压化学原理

黏合剂由表面自由基引发固化，且固化反应与表面接枝（表面改性）反应同时进行。因此两膜与固化层之间无明显的界面，在特定的体系是化学键相接，而不是靠吸附力。

(2) 理论创新点

1) 将传统的表面改性方法发展成了一种加工成形方法；

2) 在粘接科学中实现了一步无界面粘接。

(3) 技术优点

1) 将传统的先表面改性，后复合的两步法合并成一步法复合，简化了工艺；

2) 被粘体品种可大幅度扩大，可以是所有的天然与合成有机薄膜（橡胶、纤维素、耐高温材料等），也可以是有机薄膜与纸、木材、金属铝箔的复合体；

3) 由于被粘体与固化层之间是化学键联结，不仅大大提高了层合体的粘接强度，还可从根本上解决复合膜中存在的剥落问题；



4）制备溶剂可分型复合膜或耐热、耐溶剂型复合膜；

5）设备造价低，工艺简单，具有市场竞争力。

光接枝层合隐含着光接枝固化的原理，属于高新技术。但接枝反应的引发活化能较高，其聚合活性或层合速度率不及普通的光固化型复合工艺，有关的应用研究正在进行中。

5.2.4 喜氧黏合剂

此类黏合剂并非指特定的应用领域，而是指固化时所处的环境，这类材料自20世纪70年代中期以来就有供应，它的应用领域与层压黏合剂或压敏胶带不同，不是在薄膜方面，而是在结构性黏结中。

"喜氧"这个词与"厌氧"相对，是指该种黏合剂在固化时，不受氧气的影响，无氧的抑制效应。UV固化喜氧黏合剂能填嵌在相当于1 cm厚的断面缝隙内，用于黏结、密封和封装等功能，采用日光灯（10～30 s），太阳灯（1～10 s），工业汞灯（1/2～4 s）和脉冲氙灯（<1/2 s）等各种不同光源都能实现这些黏合剂的快速固化。

综上所述，紫外光固化黏合剂已在许多领域占据一定的市场，在设备、化学以及制取方法上的新进展已经显现，近期和将来的技术进步将有助于UV固化黏合剂的继续增长和持有更大的市场占有率，并且UV固化黏合剂将渗透到更新的应用领域。

6 光致抗蚀剂

6.1 类型

光致抗蚀剂是光刻工艺的基础，光致抗蚀剂的性能是保证光刻工艺不断提高的必不可少的条件之一。作为一个合用的光致抗蚀剂必须满足下列条件：

1）必须能方便地涂敷以形成连续的均匀的薄膜，应尽量避免针孔及其他堆积物产生；

2）对所需光刻的表面必须有良好的粘结能力；

3）具有足够的感光度，即能达到合适的感光速度；

4）要有良好的分辨率，即所得的图形线宽和线间距离能满足高精密度的要求；

5）对所用的腐蚀液有良好的抗蚀性；

6）腐蚀后要易于除去胶膜；

7）暗反应小，储存稳定性高。

最早应用的光致抗蚀剂是由一类天然的水溶性高聚物（如蛋白、酪素、阿拉伯树胶、虫胶等）和重铬酸盐所组成。

后来由于合成高分子的发展，逐渐用聚乙烯醇、聚醋酸乙烯类合成高分子化合物替代了天然高分子原料，使得光致抗蚀剂具有更好的稳定性及抗蚀能力。这一类光致抗蚀剂也广泛应用于印刷电路、集成电路的引线架、彩色电视的孔板等方面。

但是由于电子器件不断向微型化与高密度方面发展，尤其是硅半导体器件的迅速发展和集成度的提高，尺寸达到了微米数量级，这就必然需要一系列新型的高质量的光致抗蚀剂，这一类光致抗蚀剂的出现是从十几年前聚乙烯醇肉桂酸酯型抗蚀剂（美国商品名KPR）开始的，其后光致抗蚀剂的研究有了很大的发展。

目前，光致抗蚀剂品种繁多，差别很大，可以根据不同的标准进行分类。通常根据光刻胶的溶解性、化学结构或曝光波长进行分类。

根据光刻胶的溶解性，光刻胶分为负性光刻胶和正性光刻胶两类。光的照射使涂层发生光交联反应，导致溶解性下降，在显影时被保留下来，暗区的光刻胶被洗去，这种光致抗蚀剂叫做负性光致抗蚀剂，如聚乙烯醇肉桂酸酯光致抗蚀剂；光的照射使涂层发生光降解反应，导致溶解性提高，在显影时被洗去，暗区的光刻胶被保留下来，这种光致抗蚀剂叫做正性光致抗蚀剂，如邻重氮萘醌线形酚醛树脂。

按照采用光的波长和种类不同，光致抗蚀剂还可以分成可见光刻胶、紫外光刻胶、X放射线光刻胶、电子束光刻胶和离子束光刻胶等。

根据感光物质的化学结构种类，光致抗蚀剂分为聚乙烯醇肉桂酸酯类、聚酯型、环化橡胶－叠氮类、邻重氮萘醌－酚醛树脂类等。

一般使用过程中，结合感光树脂的化学结构，并进一步将光致抗蚀剂分为正性和负性抗蚀剂。

6.2 主要性能

（1）感光度及其影响因素

光敏性是光刻胶的一个重要指标，光敏性通常用感光度表示，而感光度根据特定的方法而有不同的表示。最常用的是Minsk法。它以光敏树脂的曝光能量 E 的倒数来表示。曝光能量 E 是指在标准条件下经光化学反应转变为不溶性（或可溶性）胶膜所必需的曝光量。感光度 S 和曝光能量 E 的关系可用式（6.4-33）表示。

$$S = K/E \qquad (6.4\text{-}33)$$

式中，K 为常数；E 是指感光性树脂在一定条件下曝光，使感光性树脂转变为不溶物时所需要的能量。曝光能量是光强 I 和曝光时间 t 的乘积，所以有式（6.4-34）：

$$S = K/(It) \qquad (6.4\text{-}34)$$

精确测出 I 和 t，便可得到所需的曝光能量即绝对的感光度。一般感光度用较为简便的相对方法来测量：在一定条件下将待测的光刻胶和已知感光度（S）的标准光刻胶分别涂布干燥后，通过一块感光度胶（灰梯度尺）曝光，感光度胶是分级的，一般级数愈高，透光率愈低，光密度愈高，分别确定使待测和标准的光刻胶完全光固化的最高阶数，由相应阶数，便可算出光刻胶的感光度。

上述的感光度是对总照射光的感光度。实际上光刻胶只对一定波长的光敏感。随着光源的不同，亦即照射光的光谱不同。感光度也不同。因此特定单色光的感光度即分光感度意义应该更大。对于i线和深紫外光刻胶，它们不能使用较长波长的光，因此它们的感光度或灵敏度更不能用总照射的感光度来表示。同一光敏聚合物分别当作g线、i线和深紫外光刻胶考察时，他们的感光度将会是完全不同的。

影响光致抗蚀剂感光度的因素甚多，除了涂膜厚度、烘膜温度及时间、曝光强度和光源波长范围等光刻操作工艺条件因素对感光度的影响以外，光致抗蚀剂对感光度具有重要的影响，主要包括感光性官能团的种类和含量的影响、分子量及其分布的影响、取代基的影响等。

1）感光性官能团含量的影响　光致抗蚀剂的感光度与其组分中的感光性官能团的光化学反应特性有关。例如，聚乙烯醇肉桂酸酯的光响应主要是肉桂酸酯官能团的二聚反应，因此，肉桂酸酯的含量越高，反应活性越大，为了保证聚乙烯醇肉桂酸酯的高活性，应保证较高的酯化度。

2）感光性树脂平均分子量的影响　感光性树脂的平均分子量对感光度有明显的影响。据此，在配制各种光光致抗蚀感光性树脂时，对感光性树脂的平均分子量都有一定的要求。例如，柯达光致抗蚀剂是以平均分子量为200 000的聚乙烯醇肉桂酸酯配制的；柯达薄膜抗蚀剂是以平均分子量为60 000的聚异戊二烯的环化物为基础的光致抗蚀剂。一般来说，平均分子量愈大则感光度愈高，但是，实际上从光致抗蚀剂的综合工艺性能考虑，例如曝光显影后图形边缘的规整度等方面考虑，对感光性树脂的平均分子量的要求，是有一个适宜的范围的，感光性树脂的平均分子量超过这个范围，则光致抗蚀剂的性能下降。

3）感光性官能团的类型及其取代基的影响　各种光致抗

蚀剂，由于其组成中所含有的感光性官能团的类型和取代基的类型不相同，而表现出不同的感光度。同时由于不同类型的感光性官能团的特性感光范围各不相同，因而在波长不同的光线下测定它们的感光度，所得结果也存在着明显的差别。

（2）分辨率及其影响因素

光刻工艺的分辨率高低直接和半导体器件的尺寸和集成电路的集成度有关，高分辨率是实现微型化的关键。

分辨率一般用在 1 mm 内能清晰地分辨多少条线或两条线间可分辨的最低宽度来表示。分辨率可由分辨率版来测定，所谓分辨率版是指掩膜（或底片）上有一系列线条密度不同的图形。在显影和腐蚀以后在显微镜下观察，所得清晰图像小的最小线宽即可作为分辨中的量度。

影响光刻分辨率的因素很多，光源、光刻胶、光刻条件和工艺本身都对分辨率有影响，在其他条件均为理想的情况下，光刻分辨率要受到照射光（或射线）的波长的限制。

由于显影和腐蚀两步中都使用了溶剂，它们对光刻的分辨率影响最大。显影剂很容易引起光刻胶溶胀，这是图形变形的主要原因。在腐蚀一步中，腐蚀液也可引起图形的变形，但更重要的是钻蚀和腐蚀的各向同性。由于液体的腐蚀并不是垂直向下的，长时间的腐蚀可使图形大大变宽；另一个影响分辨率的因素是硅片表面的不均匀性。高的厚度、厚度不均以及硅片上材质的不同可导致分辨率的严重损失。

随着大规模集成电路和超大规模集成电路的迅速发展，对光刻分辨率的要求愈来愈高。对于亚微米级的分辨率要求，传统的光刻方法是难以满足的，因此必须对工艺进行改进。首先是用短波长的光源如深紫外光（包括激光）、X 光、电子束和离子束代替紫外光，同时发展相应的光刻胶。其他措施包括：用分步重复投影曝光代替接触式或接近式曝光；用干法（等离子体）显影、自显影或无显影光刻代替湿法显影；用干法腐蚀即等离子体腐蚀代替湿法腐蚀；用多层光刻胶系统代替单层光刻胶系统等。采用这些措施后可以使分辨率大大提高。例如传统紫外光刻工艺的极限分辨率一般认为在 2 μm 左右，但改为大数字孔径的Ⅰ线分步重复缩小投影曝光系统，分辨率可提高至 0.4 μm 左右。现在紫外光（包括深紫外光）、电子束和离子束光刻都能满足当前技术水平的超大规模集成电路的分辨率要求。但只有紫外光和电子束光刻被实际使用，其中紫外光光刻仍占绝对优势，电子束光刻主要用于掩膜生产。

每一种光刻技术都要有相应的光刻胶，如深紫外光刻胶、电子束光刻胶、X 光光刻胶和离子束光刻胶。这些光刻胶和一般紫外光刻胶不同，统称为射线光刻胶。尽管理论分辨率的高低主要取决于采用何种光刻技术，但光刻胶对分辨率仍起重要影响作用，高分辨率光刻胶意味着在光刻过程中不易溶胀、不易变形、反差高等。

6.3 紫外光光致抗蚀剂

6.3.1 负性光致抗蚀剂

（1）聚乙烯醇肉桂酸酯光刻胶

肉桂酸酯光致抗蚀剂是一类重要的抗蚀剂品种，这类光致抗蚀剂的特点是在感光性树脂分子的侧链上带有肉桂酸基感光性官能团。例如聚乙烯醇肉桂酸酯、肉桂酸纤维酯、间苯二甲酸－甘油缩聚物肉桂酸酯，以及其他含有肉桂酸基官能团的高分子化合物等。在光致抗蚀剂领域里，聚乙烯醇肉桂酸酯是研究得较早的感光性树脂品种之一，也是第一个工业化的光致抗蚀剂。它是由聚乙烯醇肉桂酸酯和光敏剂组成，主要是利用发色团肉桂酸酯在光激发下的二聚化学反应。

聚乙烯醇肉桂酸酯可由聚乙烯醇与肉桂酸酰氯反应制得，其反应如式（6.4-35）所示。

$$\mathrm{\left(CH_2-CH_2\right)_n} + \mathrm{C_6H_5{-}CH{=}CHCOCl} \longrightarrow \mathrm{\left(CH_2-CH\right)_n}\ \ (\mathrm{-OCOCH{=}CHC_6H_5})$$

聚乙烯醇肉桂酸酯　　（6.4-35）

对光刻性能产生影响的因素主要是两个：一个是酯化度；另一个是聚乙烯醇的分子量及分散性。在紫外线作用下，聚乙烯醇肉桂酸酯分子侧链上的肉桂酸酯官能团发生二聚反应，引起聚合物分子的交联，转变为不溶于显影剂的物质，因此聚乙烯醇肉桂酸酯是一种典型的负性光致抗蚀剂。在电子工业的实际应用中，由于聚乙烯醇肉桂酸酯的差别溶解性较大，即曝光部分生成的交联产物和未曝光部分的感光性树脂，在显影剂中的溶解度的差别较为悬殊。因而在目前广泛使用的光致抗蚀剂品种之中，聚乙烯醇肉桂酸酯仍占着重要的地位。我国北京化学试剂研究所和北京化工厂，研究和生产聚乙烯醇肉桂酸酯光致抗蚀剂已经有多年的历史。美国生产的柯达光致抗蚀剂（KPR），和日本生产的东京应化光致抗蚀剂（TPR），也都是以聚乙烯醇肉桂酸酯为基础的。

值得注意的是，美国柯达公司最早发售商品名为 KPR（主要成分为聚乙烯醇肉桂酸酯）的光刻胶，和日本应化工业公司开发的光致抗蚀剂 OSR 虽然都是肉桂酸酯型的光致抗蚀剂，但 OSR 在制法和性能上却与 KPR 完全不同。KPR 胶是通过聚乙烯醇和肉桂酸酰氯之间的大分子反应得到的，因为要使聚乙烯醇上的羟基酯化完全反应是困难的，所以影响了光敏树脂的性能；而制备 OSR 则是首先合成带光敏肉桂酯基的烯类单体，如由氯乙基乙烯醚与肉桂酸酯反应，制成肉桂酸乙烯氧基乙酯单体。用阳离子型催化剂引发聚合，制得聚肉桂酸乙烯氧基乙酯，然后用阳离子聚合法使它聚合得到光可交联的光敏树脂。在相同的条件下，通过阳离子聚合可以得到线形聚合物聚肉桂酸乙烯氧基乙酯，由于它的高酯化度，所以显示了优良的光交联性能，它的相对灵敏度比聚乙烯醇肉桂酸酯高 4～5 倍。它的分辨率比普通橡胶型光刻胶高，而且黏附性好、针孔少。OSR 胶的开发改进了聚乙烯醇肉桂酸酯胶分辨率低、耐化学性差、质量不稳定等缺点。这些优点使该胶适用于制作微波晶体管、大规模集成电路等。

若用肉桂酸乙烯单体在过氧化物引发下聚合得到的将是不溶的高度交联的聚合物，无光敏性。

有人曾合成了单体肉桂酸乙烯酯，在各种反应条件下，研究它的聚合过程。在反应过程中发生环化聚合作用，产生含有内丁酯环链节的共聚物，环化聚合产物占着较大的比例。由于在反应产物中，感光性官能团肉桂酰基含量很少，所以，用这种方法制得的产物的感光活性很低。从肉桂酸乙烯酯出发，通过自由基聚合反应，直接合成聚乙烯醇肉桂酸酯感光性树脂的尝试，到目前为止都没有获得成功。

1）聚乙烯醇肉桂酸酯的增感　当光线照射到感光性树脂薄膜上面的时候，一部分光线透射过去，一部分反射回来，一部分被感光性树脂吸收。只有被感光性树脂吸收的光，才能有效地引起化学反应。至于某种波长的光线被吸收，是因为它的振动频率产生适合的能量，恰好使被照射的感光性树脂分子里的电子从低能级移至高能级。换句话说，就是被照射的感光性树脂分子，从它的基态上升到激发状态，而引起化学反应。

在光致抗蚀剂的光化学反应过程中，有一些感光性树脂不能直接吸收适当波长的光，进行化学反应。但是如果加入适宜的助剂，当它吸收这样的辐射以后，能够使能量转移给感光性树脂的分子，使它被激发到激发状态，因此，光化学反应能够顺利进行，这样的助剂叫做增感剂，这种作用叫做增感作用。



聚乙烯醇肉桂酸酯和其他含有肉桂酸酯官能团的感光性树脂，它们的特性光谱吸收在 230 ~ 340 nm 范围之内，最大吸收出现在 320 nm 左右。在一般电子元件和线路制造工作实际使用的光源下，这些感光性树脂不能直接使用。因而，必须添加适当的增感剂，使感光波长范围向长波方面扩展，例如达到 450 nm 左右，才能够在实际工作中使用。具有这种增感作用的增感剂，从化学结构上区分，主要有如下几类：硝基有机化合物、芳香族酮类和醌类等。有机过氧化合物，例如过氧化苯甲酰等，是熟知的光致聚合的引发剂，但是，它们却只能使聚乙烯醇肉桂酸酯进行低程度的交联，因而不能用作增感剂。5－硝基苊是聚乙烯醇肉桂酸酯的有效的增感剂，它的感光度比未增感的抗蚀剂提高可达 1 000 倍，是效果显著、应用较广的增感剂品种之一。它的结构如式（6.4-36）所示。

$$\text{5-nitroacenaphthene: acenaphthene ring with } NO_2 \qquad (6.4\text{-}36)$$

2）聚乙烯醇肉桂酸酯的交联式　肉桂酸和肉桂酸酯类经光照射后，引起光化学二聚反应，连接在感光性树脂分子侧链上的肉桂酰官能团对光能的响应，和低分子量的肉桂酸或肉桂酸酯基本上是相一致的。聚乙烯醇肉桂酸酯吸收光能后，肉桂酰官能团产生二聚反应，在线形的感光性树脂分子链之间产生交联，而生成不溶性的、具有三维结构的高分子物质，变成为不溶于显影液的物质，二聚反应如式（6.4-37）所示。

$$\begin{matrix}\text{-(}CH_2\text{-}CH\text{)}_n\text{-} \\ | \\ O \\ | \\ O{=}C\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5\text{-}HC{=}HC\text{-}C{=}O \\ | \\ O \\ | \\ \text{-(}CH_2\text{-}CH\text{)}_n\text{-}\end{matrix} \xrightarrow{h\nu} \begin{matrix}\text{-(}CH_2\text{-}CH\text{)}_n\text{-} \\ | \\ O \\ | \\ O{=}C\text{-}CH\text{-}CH\text{-}C_6H_5 \\ \quad | \quad | \\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}C{=}O \\ | \\ O \\ | \\ \text{-(}H_2C\text{-}CH\text{)}_n\text{-}\end{matrix} \qquad (6.4\text{-}37)$$

聚乙烯醇肉桂酸酯的感光性官能团，以及其感光固化产物的交联部分，都是以酯键与感光性树脂分子的主链相连接的，由于酯键在强酸或强碱作用下容易断开，发生水解作用，因而以聚乙烯醇肉桂酸酯为基础的光致抗蚀剂不能经受强酸强碱的腐蚀。在二氧化硅的光刻工艺中，当采用聚乙烯醇肉桂酸酯类光致抗蚀剂时，在氢氟酸（HF）腐蚀液里需要添加缓冲剂，例如氟化铵以调节酸度值。

虽然以聚乙烯醇肉桂酸酯为基础的光致抗蚀剂在我国和国外都已使用多年，在感光机理和增感作用方面进行了大量的研究工作，在技术工艺方面也积累了比较多的经验和数据，但是，这类光致抗蚀剂在配制溶液和显影过程中需要使用大量的环己酮、丁酮或甲苯、氯苯等有机溶剂，无论从对操作人员健康的影响或光致抗蚀剂的成本及其使用费用方面来考虑这都是个缺点。

为了克服上述缺点，曾有人研究设法制备水溶性的感光性树脂。例如，把聚乙烯醇的部分羟基先用丁二酸或邻苯二甲酸酯化，然后再和肉桂酰氯反应，制得感光性树脂；又如以乙酸乙烯酯-顺丁烯二酸酐的共聚物为原料，经水解后再与肉桂酰氯进行酯化反应，制备感光性树脂。感光性树脂分子链上带有适当的羧基，它们便可以溶解于水中。在感光性树脂分子侧链上引入其他亲水性官能团，也能够达到同样的目的。但是，由于在这样制得的感光性树脂里，肉桂酰官能团含量比聚乙烯醇肉桂酸酯的含量少，因而它们的感光度相应减低。通过选用适当的增感剂，或者在感光性树脂分子的侧链上引入活性较强的感光性官能团，例如肉桂亚基乙酸基等，是提高感光度的可能途径。

研制适于光刻工艺使用要求的水溶性光致抗蚀剂，可以降低加工成本，特别是对改善操作环境具有重大的意义，这是个值得重视的课题。

（2）聚肉桂亚基乙酸酯类

这类感光性树脂在化学结构上和聚肉桂酸酯类感光性树脂相似。在感光性化合物的分子侧链上带有比肉桂酰官能团感光活性高和结构复杂的肉桂亚基乙酸官能团。例如聚乙烯醇肉桂亚基乙酸酯，它的化学结构式见式（6.4-38）。

$$\begin{matrix}\text{-(}CH_2\text{-}CH\text{)}_n\text{-} \\ | \\ O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5\end{matrix}$$

聚乙烯醇肉桂亚基乙酸酯　(6.4-38)

它是以聚乙烯醇为原料，经过与肉桂亚基乙酰氯反应而制得的，所以称为聚乙烯醇肉桂亚基乙酸酯。

在这类感光性树脂分子侧链上的肉桂亚基乙酰官能团里，存在着活性较高的共轭双键，因而它的化学性质和感光性都极为活泼。这类感光性树脂因共轭体系增大，它的吸收带向长波方向移动移到可见光内。未添加增感剂时，它可在波长为 450 nm 左右的光线照射下感光。添加增感剂后，感光波长延长到 600 ~ 650 nm。它的感光度非常高，在光的作用下，这类感光性树脂分子侧链上的官能团进行光化学反应，形成分子间的交联，转变为不溶性物质，而未经曝光的感光性树脂，能够在显影液里迅速溶解。它的增感和光化学反应机理和聚乙烯醇肉桂酸酯相似。适用于聚肉桂酸酯类光致抗蚀剂的增感剂，能对聚乙烯醇肉桂亚基乙酸酯起增感作用。此外，米蚩酮也有很好的增感效果，米蚩酮增感的树脂在波长为 650 nm 的光线下曝光交联反应。

酯化度高的聚乙烯醇肉桂亚基乙酸酯的感光度极高，暗反应强烈，储存稳定性差，在目前使用的光刻工艺操作条件下不能使用。

以聚乙烯醇为原料，肉桂酰氯和肉桂亚基乙酰氯在低温下进行界面酯化制成聚乙烯醇肉桂酸－肉桂亚基乙酸混合酯。控制反应条件，调节两种单体的比例，即可制得适合于不同使用目的的感光性树脂。它的感光度随着肉桂亚基乙酰官能团含量的增多而提高。肉桂亚基乙酰官能团含量为 5% 时，感光度和分辨率都较高，储存稳定性也较好，适合于一般负性光致抗蚀剂的要求。当肉桂亚基乙酰官能团含量达到 20% 以上时，它的感光活性已很高，暗反应显著，容易产生凝胶反应，储存稳定性较差。

聚乙烯醇肉桂酸-肉桂亚基乙酸混合酯光化学交联反应机理较为复杂。一般说肉桂亚基乙酰官能团含量较少，光化学反应主要形成肉桂亚基乙酰和肉桂酸官能团之间的交联。而两个肉桂亚基乙酰官能团之间的交联也是不能完全排除的。从化学结构上可以推断，聚乙烯醇肉桂酸-肉桂叉乙酸混合酯的光化学交联反应和增感作用的机理与聚肉桂酸酯类相类似。

美国生产的柯达原抗蚀剂，据文献报道，是以这种感光性树脂为基础，并且添加增感剂而得到的高感光性的光致抗蚀剂。

和聚乙烯醇肉桂酸酯抗蚀剂一样，在聚乙烯醇肉桂亚基乙酸酯和聚乙烯醇肉桂酸-肉桂亚基乙酸混合酯的分子里，感光性官能团和分子主链都是以酯键连接的。因而它们的感光固化产物的交联部分也是以酯键和分子主链相连接的，在强酸或强碱作用下，易产生水解反应。因此，以这类感光性树脂为基础的光致抗蚀剂，也不耐强酸或强碱腐蚀。它的腐蚀条件基本上和以聚肉桂酸酯为基础的光致抗蚀剂相类似。

(3) 聚酯类光致抗蚀剂

聚酯型感光性树脂系二元醇和二元酸的缩聚产物。在这类感光性树脂分子的侧链上带着含有共轭双键的感光性官能团，因此具有较强的感光活性。在感光性树脂的分子主链上含有极性基团，因而对一些衬底材料，例如二氧化硅和铝等具有较好的黏附性。

这类感光性树脂可以由二元醇和二元酸直接进行缩聚制备；或由二元醇和相应的二元酸酯经过酯交换反应而制成。适宜的二元醇包括乙二醇、1,4-丁二醇、双酚等；适宜的二元酸为肉桂亚基丙二酸、2-丁烯亚基丙二酸，2-甲基-2-丁烯叉丙二酸、邻硝基肉桂亚基丙二酸、2-呋喃甲亚基丙二酸等。用作光致抗蚀剂组分的典型聚酯有：聚肉桂亚基丙二酸乙二醇酯和聚肉桂亚基丙二酸-1,4-丁二醇酯等。其结构如式 (6.4-39) 所示。

$$\left[O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\underset{HC-CH=CH-C_6H_5}{\|}}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2 \right]_n$$

聚肉桂亚基丙二酸乙二醇酯

$$\left[O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\underset{CH-CH=CH-C_6H_5}{\|}}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \right]_n \quad (6.4\text{-}39)$$

聚肉桂亚基丙二酸-1,4-丁二醇酯

这类感光性树脂能溶于氯仿、酮类、吡啶、乙酸溶纤剂等有机溶剂中。在紫外线作用下，感光性树脂分子侧链上的感光性官能团进行二聚反应，引起分子链之间的交联，转变为三维结构的不溶性物质；而未曝光的感光性树脂，在显影液里则能够迅速溶解。以聚肉桂亚基丙二酸乙二醇酯为例，将它的感光交联反应用式 (6.4-40) 表示。

$$\left[O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\underset{CH-CH=CH-C_6H_5}{\|}}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2 \right]_n \xrightarrow{h\nu} \left[O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\underset{CH-CH(C_6H_5)-CH(C_6H_5)-CH=}{\|}}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2 \right]_n \cdots \left[O-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2 \right]_n \quad (6.4\text{-}40)$$

聚酯型感光性树脂的增感作用和光化学反应机理与聚肉桂酸酯相似。5-硝基苊，1-甲基-2-亚甲基苯并噻唑二硫代甲酸甲酯等有机化合物对聚肉桂亚基丙二酸乙二醇酯都有增感作用。目前，5-硝基苊是常用的增感剂。

(4) 聚烃类——双叠氮系光致抗蚀剂

这种光致抗蚀剂是由聚烃类树脂，双叠氮型交联剂和增感剂溶于适当的溶剂配制而成。由于它和衬底材料，特别是金属衬底的黏附性较好，并且具有较好的耐腐蚀性能，因而在集成电路、大规模集成电路、以及各种薄膜器件的光刻工艺中得到广泛应用。

关于聚烃类光致抗蚀剂的研究工作，国内外都在大力开展，许多公司申请了专利，但是公开文献报道却很少。我国已经进行这种类型光致抗蚀剂的生产。美国生产的柯达金属抗蚀剂（KMER）和柯达薄膜抗蚀剂（KTFR）、日本东京应化公司生产的金属抗蚀剂（OMR）等都属于这种类型。

1) 环化橡胶　它是由天然橡胶或聚异戊二烯合成橡胶在环化剂作用下，部分环化而制成的。一般来说，橡胶具有较好的耐腐蚀性，但是它的感光活性很差。橡胶的分子量在数十万以上，因而溶解性甚低。无论在光致抗蚀剂的配制或显影过程中都会造成很大困难，因此，直接采用橡胶为原料配制光致抗蚀剂是不适宜的。

天然橡胶或聚异戊二烯合成橡胶在酸性催化剂，例如对甲苯磺酸存在下，部分链节进行环化反应，同时聚合物发生降解作用，转变为分子量较低的带有环状结构的物质，称作环化橡胶。它的分子量随着反应条件的不同而变化，以平均分子量在六万左右为适宜。这种环化橡胶能够在芳烃及一些脂肪族有机溶剂中很好地溶解，可以配成浓度较高的溶液。环化反应历程可用式 (6.4-41) 表示。

$$\text{(环状结构：} H_2C-CH_2,\ HC=C-CH_3,\ \sim H_2C-C\ HC-CH_3CH_2\sim\text{)} \xrightarrow{H^+} \text{(} H_2C-CH_2,\ H_2C,\ C-CH_3,\ \sim H_2C-C^+\ HC,\ CH_3\ CH_2\sim\text{)}$$

$$\text{(} H_2C-CH_2,\ H_2C,\ {}^+C-CH_3,\ \sim H_2C-C-CH,\ CH_3\ CH_2\sim\text{)} \xrightarrow{-H^+} \text{(} H_2C-CH_2,\ H_2C,\ C-CH_3,\ \sim H_2C-C=C,\ CH_3\ CH_2\sim\text{)} \quad (6.4\text{-}41)$$

2) 交联剂　交联剂又称作架桥剂，它是聚烃类光致抗蚀剂的重要组成部分。这种光致抗蚀剂的光化学交联反应，依赖于带有双感光性官能团的交联剂参加反应。交联剂曝光后产生双自由基，它与聚烃类树脂相作用，在聚合物分子链之间形成桥键，变为三维结构的不溶性物质。

叠氮有机化合物、偶氮盐和偶氮有机化合物都可用作交联剂。它们不仅能够和聚烃类树脂相配合，组成负性光致抗蚀剂。把它们和一些线形聚合物，例如聚酰胺、聚丙烯酰胺等相配合，也能制成负性光致抗蚀剂。在聚烃类光致抗蚀剂里添加的交联剂以双叠氮有机化合物较为重要。在和环化橡胶配合使用时，双叠氮型交联剂不带极性基团，并且能够溶解于非极性溶剂。例如三氯乙烯和芳烃等里的芳香族以双叠氮化合物为适宜。这种交联剂包括：4,4′-双叠氮二苯基乙烯、1,4-二叠氮苯、4,4′-二叠氮二苯甲酮、4,4′-二叠氮二苯甲烷、1,3-双（4′-叠氮苯基）-丙烯酮、2,6-双（4′-叠氮苄亚基）-环己酮、2,6-双（4′-叠氮苄亚基）-4-甲基环己酮等。其中，2,6-双（4′-叠氮苄叉）-4-甲基环己酮的感光性能最好。它们的化学结构式如式 (6.4-42) 所示。



4,4′- 双叠氮二苯基乙烯

1,4- 二叠氮苯

4,4′- 二叠氮二苯甲酮

1,3- 双 (4′-叠氮苯基)- 丙烯酮

4,4′- 二叠氮二苯甲烷

2,6- 双 (4′-叠氮苄亚基)-环己酮

2,6- 双 (4′-叠氮苄亚基)-4- 甲基环己酮

(6.4-42)

3）光化学反应机理　含有叠氮官能团的有机化合物，在光或热的作用下，分解生成氮烯自由基。如式 (6.4-43) 所示。

$$R—N_3 \xrightarrow{\text{光能或加热}} R—\dot{N}\cdot \text{或} R—N: \quad \text{(三重态氮烯)(单线态氮烯)} \tag{6.4-43}$$

氮烯是因与碳烯相应而导出的名称。它是由具有两个自由电子的氮原子所构成的自由基。氮烯存在着两种状态。当两个自由电子处在同一电子轨道上时，称作单线态氮烯；而当两个自由电子处在两个电子轨道上时，称作三重态氮烯。

关于各种芳香族叠氮化合物的光化学分解机理的研究已经很成熟，得到了明确的结论。基本原理如式 (6.4-44) 所示：芳香族叠氮化合物吸收光能以后，叠氮官能团首先由于它的 π 电子转移到 π^* 轨道而由基态上升到激发态。这时过剩的能量促使分子的内能增加，从而使 RN—N_2 键的振动增加，以致引起 RN—N_2 键的断裂，放出一个氮分子，生成氮烯自由基。这样生成的氮烯是三重态氮烯，它的活性很高，能够进行一系列化学反应。将叠氮化合物加热分解，则生成单线态氮烯。

(6.4-44)

双叠氮交联剂感光分解后，生成的双氮烯自由基具有较强的化学活性，极易与相混合在一起的聚烃类分子链上的不饱和双键产生加成反应。双氮烯自由基也能够从聚合物分子链上夺取氢原子，而在聚合物分子链之间形成架桥交联结构 [式 (6.4-45)]。

(6.4-45)

在曝光环境气氛中存在氧气，将使光分解反应停留在中间状态，即形成叠氮氮烯自由基，氧对它继续分解成双氮烯自由基的反应过程起阻抑作用。因此，在聚烃类光致抗蚀剂的曝光阶段，抽真空或以氮气置换空气中的氧是有利的。

通过上述反应都生成具有三维结构的不溶性产物。而未经感光的光致抗蚀剂则保持它的原有的溶解性质，显影后形成负性图像。

双叠氮交联剂的感光波长范围为 260～460 nm，这对于实用的光源，例如碳弧灯、高压汞灯等是适合的。但是如果添加适宜的增感剂，例如二苯甲酮、米蚩酮、蒽醌等，可以使光致抗蚀剂的感光度提高很多。不同结构的交联剂，添加的增感剂也会有所差别。

6.3.2　正性光致抗蚀剂

至今正性光致抗蚀剂中最广泛使用的聚合物是酸催化酚醛树脂，俗称诺伏拉克。正性光致抗蚀剂由聚合物、光敏剂邻叠氮醌化合物和溶剂等组成，但光化学反应及成像原理与负性光致抗蚀剂的过程正好相反，主要发生光降解反应或其他类型的光化学反应，反应的结果是胶的溶解性能下降或发生改变，从而使曝光部分在随后的显影过程中被除去，在曝光过程中，邻叠氮醌化合物吸收能量引起光化学分解作用。经过较为复杂的反应过程，转变为可溶于显影液的物质。未经感光的光致抗蚀剂则不溶于这种显影液。因此曝光显影后，所得图像与掩模相同，所以称作正性光致抗蚀剂。由于未经感光的光致抗蚀剂仍然保持它在紫外线照射下发生光分解反应的活性，因此，这种类型的光致抗浊剂在光刻工艺过程中，能够多次曝光。

在工艺上，正性光致抗蚀剂在中等碱性的水溶液中显影，不需要使用有机溶剂，它有良好的成膜性能，对大多数金属表面有良好的黏结性，能溶于碱溶液和许多普通溶剂。从安全和经济角度考虑有一定优势。其作用原理是当树脂中

加入一定量光敏剂时，曝光后光敏剂发生光化学反应，使光致抗蚀剂从油溶性转变为水溶性，在碱性水溶液中显影时，受到光照部分溶解，对被保护层失去保护作用。但是这种材料对显影工艺要求较高，耐化学性比负性的差，价格较高，同时光照前后溶解性变化不如负性光致抗蚀剂，因此使用受到一定限制。

邻叠氮醌化合物可以和高分子化合物混合在一起使用；也可以把它和聚合物分子链通过化学键连接起来，形成感光性树脂。我国研究生产的正性光致抗蚀剂多属于带有邻叠氮醌官能团的感光性树脂；美国 Shipley 公司生产的 AZ－1350 正性光致抗蚀剂也是这种类型的，AZ－111 正性光致抗蚀剂则为邻叠萘醌化合物和线形聚合物的混合物。GAF 公司生产的 Microline 102 正性光致抗蚀剂的感光性基团，据报道也是邻叠氮醌化合物。

由于间甲苯酚比苯酚活性大，所以常用它来制备树脂，且用过量，以保证线形结构。为确保有良好的显影性，树脂分子量不宜过高。酚醛树脂本身没有光敏性，在汞灯的光波范围内没有吸收，光化学反应依靠光敏剂的吸收作用。光敏剂是含有邻叠氮醌化合物的光敏单元，由于正性光致抗蚀剂的光化学反应及成像特点，要求光敏剂含量较高，一般为聚合物的 15%～20%，它的吸收范围在 365～400 nm。这种光敏单元通过酯或酰胺同另一个有机基团联接。

正性光致抗蚀剂的光化学反应主要是光敏剂的反应。在紫外光的作用下，邻重氮醌化合物中含氮、氧的环发生重排，进一步形成新的化合产物，呈水溶性，所以光作用的结果是油溶性结构的重氮化合物变为在碱溶液中能溶解的茚酸或内酯。

关于邻叠氮醌化合物的感光分解机理，已经进行了大量的研究工作。一般认为，邻叠氮醌化合物经光线照射后，发生分解反应，放出氮气，同时在分子结构上经过重排，产生环的收缩作用，从而形成相应的五元环烯酮化合物。水解后生成茚酸羧酸衍生物。邻叠氮醌化合物的光分解反应可用以下反应式（6.4-46）表示：

$$\text{R-(萘醌)}=N_2 \xrightarrow{h\nu} \left[\text{R-(萘酮卡宾)}\right] \longrightarrow \text{R-(茚)}=C=O \xrightarrow{H_2O} \text{R-(茚)}\text{(H)COOH} \qquad (6.4\text{-}46)$$

当体系中混有少量碱性物质如咪唑、三乙醇胺等，则上述光照所得的茚酸在加热下发生脱羧反应，产物不溶于碱液。据此，可以进行影像倒转，得到负性光刻胶的效果。具体做法是在配方中掺入少量咪唑等碱性物质，曝光后烘烤脱羧，使曝光区变成不溶于碱液的区域。然后撤去掩膜，进行二次曝光，则首次曝光时没有受光照的区域再光照变成可溶，碱水显影时被洗掉。剩下的不溶区就是首次曝光时受光照的区域，因而最终得到的是负影像。

邻叠氮醌化合物的感光范围为 300～460 nm，可用一般光源，例如碳弧灯、高压汞灯等进行曝光。由于光分解产物含有亲水性的羧基，因此这种光致抗蚀剂曝光后可用稀碱性水溶液显影。

当用诺伏拉克树脂与该种光敏剂配制成光致抗蚀剂后，树脂在碱液中的溶解速率因邻叠重氮化合物存在而降低，光敏剂含量为树脂的 15%～20%时，树脂在碱液中溶解速率降低为原来的 1/100 左右。光敏剂行为如同树脂溶解的抑制剂。在曝光时，正性光致抗蚀剂的见光部分中光敏剂从油溶性变为水溶性，使该部分光致抗蚀剂在碱溶液中溶解速率大为增加，导致曝光部分与未曝光部分在碱溶液中溶解速率有很大差异，所以若采用碱液显影，最终能产生影像。由此可见，正性光致抗蚀剂能产生影像是由于两部分溶解速率差异，不是负性光致抗蚀剂那种溶与不溶的差异，因此显影时必须特别小心，待曝光部分洗尽时立刻停止显影，否则显影时间过长，未曝光部分也会溶解，结果破坏了影像。

目前，光致抗蚀剂按照感光性树脂的化学结构分类。随着电子技术、感光化学、高分子化学等有关学科的发展，光致抗蚀剂的研制工作，在基础理论和应用技术等方面，近年来都取得了很多新的进展。可以预计具有优良性能的光致抗蚀剂的新品种将会逐渐增多。

6.4 光致抗蚀剂的新进展

6.4.1 深紫外光致抗蚀剂

这是一种还处于研究中的新型光致抗蚀剂，目的是提高分辨率，同时又要求不太多地改变现有技术设备。深紫外光是指波长在 250 nm 附近的射线，比一般使用的紫外线波长短，因此有可能提高分辨率，然而通常用的光致抗蚀剂和设备用于深紫外都存在问题。从设备角度，它受透镜制造和光源强度的限制。在 300 nm 以下有足够透过率的光学级材料不多，普通用的汞灯由于自身吸收，250 nm 输出功率很低。从光致抗蚀剂方面，虽然现在使用的正性光致抗蚀剂能吸收 250 nm 的光子，但酚醛树脂、光敏剂及其光解产物都强烈吸收 250 nm 的光子，结果使得光致抗蚀剂膜的表层大量吸收光，导致膜深处很少或没有受到光的作用，在以后的显影操作中，影像轮廓变劣。解决问题的出路是用新的光源和研制合适的光致抗蚀剂。现在感兴趣的是用激光光源，特别是基于 KrCl、KrF 的激光，它们的发射波长分别为 222 nm 和 249 nm，稳态输出可大于 10 V，与 1 kW 的 Xe－He 灯在此波长范围输出仅几十个毫伏相比，要大得多了。光致抗蚀剂方面主要是发展聚甲基丙烯酸甲酯类正性光致抗蚀剂，由于酯中羰基 $n-\pi^*$ 跃迁，在 215 nm～220 nm 处有吸收，最大吸收系数是 0.27～0.47 μm^{-1}，这个数值是低的，加上现有灯源在此波长范围输出不高，故曝光时间要很长。

聚甲基丙烯酸甲酯在深紫外光作用下发生光解链断裂反应，如式（6.4-47）所示。

$$-\!\!\left(CH_2-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\underset{C=O}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}}-CH_2-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\underset{C=O}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}}\right)_n \xrightarrow{h\nu} -\!\!\left(CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\underset{C=O}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}}\right)_n + CO + CO_2 + -CH_3$$

$$\xrightarrow{\beta\text{断裂}} -CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + -\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\underset{C=O}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}}- \qquad (6.4\text{-}47)$$



聚合物自由基继续降解，结果溶解性能大为增加，所以是一种正性光致抗蚀剂。

许多研究致力于发展在 230～280 nm 范围能吸收的材料，希望在可能的最低波长、合理的光源输出和曝光时间之间相互协调，例如聚乙烯基烷基酮，因羰基在 280 nm 处吸收光，可以发生类似的链断裂反应。另一种途径是在聚甲基丙烯酸甲酯中引入光敏基团，甲基丙烯酸甲酯与茚满酮共聚物以及甲基丙烯酸甲酯、α－甲基丙烯酸丁二酮单肟酸酯和甲基丙烯酸三元共聚体都比聚甲基丙烯酸甲酯有更高的灵敏度，可有亚微米级的分辨率。若再使用光敏剂，灵敏度还可提高。

主链中带有砜基的聚烯烃，在深紫外区也有吸收，若在主链中引入芳香环侧基，不仅可以提高吸收深紫外光的能力，还可以增加材料的耐等离子体腐蚀的性能，但量子效率比聚甲基丙烯酸甲酯低。

甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环氧丙烷酯共聚体也是一种深紫外光致抗蚀剂，链结构上存在着环氧基的侧基。深紫外光照射下主要是聚甲基丙烯酸甲酯的光降解反应，由于环氧基的存在，在成影过程完成后，在高于 170℃温度下会产生热交联，增加影像的黏结性和热稳定性。

6.4.2 电子束和 X 射线抗蚀剂

电子束和 X 射线抗蚀剂与紫外光致抗蚀剂不同，不是靠发色团吸收作用，而是在电子束和 X 射线辐射能的直接作用下，发生键的断裂，随后引起聚合物的交联或降解，由此也有正性和负性之分。电子束和 X 射线对物质分子作用有类似之处。电子束入射到物质内部以后，与分子相互作用，传递了一部分能量给分子，引起分子键的断裂，同时电子束又被散射，按此不断反复，逐步耗散其能量，最后作为电子在某处被捕获。X 射线与物质分子作用，释放出与所吸收的能量相当的内层电子（主要是 K 电子），然后由这些释放出的次级电子，按与电子束一样的机理发生作用。所以一般而言，能作为电子束抗蚀剂的材料，也能作为 X 射线抗蚀剂使用。不同材料用于电子束或 X 射线的抗蚀剂材料，灵敏度的变化趋势是一致的。有些用于电子束的抗蚀剂对 X 射线吸收率低，故常引入重金属离子，以增加对 X 射线的吸收。用于电子束抗蚀剂的聚合物重要的有下述几类。

1）聚甲基丙烯酸酯类　这类聚合物在电子束射线作用下发生断链反应，聚合物分子量大幅度降低，因而在溶剂中溶解的速率明显增加，所以是一种正性抗蚀剂。聚合物分子量降解程度与辐射剂量有关。

第一个应用于器件制造的电子束光刻胶是 20 世纪 70 年代中期出现的三元共聚物，它是甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸的共聚物。经过热处理使分子内生成酸酐，使得最终产物变成三元共聚物，它的性能达到实际可使用的要求。

其他已研究过的共聚物，包括甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯腈共聚物、甲基丙烯酸甲酯－异丁烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯－α－Cl－丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯－α－CN－丙烯酸酯共聚物等结构的抗蚀剂，它们的感度都高于聚甲基丙烯酸甲酯的感度。这种共聚物结构特点是在碳原子上引入极性的电负性基团，使聚合物主链稳定性减弱从而提高了灵敏度。

2）聚烯砜　聚烯砜是二氧化硫和烯烃的交替共聚物。如以 1－丁烯与二氧化硫共聚得到的聚 1－丁烯砜，简称 PBS，结构如式（6.4-48）所示。

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{CH}}-SO_2- \qquad (6.4\text{-}48)$$

由于碳硫键弱，仅 251.21 kJ/mol，所以在电子束作用下容易发生链断裂，主要断链产物是挥发性的二氧化硫和烯烃单体，其降解机理可用式（6.4-49）表示。

$$\begin{aligned} RSO_2R' &\longrightarrow [RSO_2R'] + e^- \\ &\qquad \longrightarrow RSO_2^+ + R^- \\ &\qquad\qquad \longrightarrow R^+ + SO_2 \end{aligned} \qquad (6.4\text{-}49)$$

它对辐射线很敏感，现在已作为一种电子束光刻胶商品用于制造掩膜，但在刻蚀时，它只能湿刻，不能干刻，因为它同样对等离子体或活性离子很敏感。

一种耐干刻的新品种是以诺伏拉克树脂和聚 2－甲基戊烯砜组成的双组分体系。聚 2－甲基戊烯砜如同光敏剂，辐照的树脂因聚烯砜的存在，在碱液中溶解速率受抑制，辐照时，聚烯砜因自身分解、挥发而除去，留下的树脂膜在碱液中溶解速率大增，这样就能形成影像。

3）环氧抗蚀剂　第一个具有适当感度的负性电子束抗蚀剂是利用环氧基团的辐射化学性质。目前最广泛使用的材料是甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸乙酯的共聚体，可用来制造掩膜。共聚体在辐射线下产生交联，而且是一个链式反应，反应首先产生活性阴离子，然后进行增长反应。由于同时存在链终止反应，交联增长反应不会扩展到整个膜层，因此最终可能得到高分辨率的影像。

4）聚苯乙烯　聚苯乙烯是一种普通聚合物，本身不能作抗蚀剂，若在苯环中引入氯或氯甲基，就可以形成负性的电子束抗蚀剂，呈现出高的灵敏度，结构式如式（6.4-50）所示。

$$-\!\!\left(CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_4CH_2Cl}{\underset{|}{CH}}\right)_{\!n}\!\!- \qquad (6.4\text{-}50)$$

在射线作用下，分子中碳氯键断裂，产生自由基，发生夺氢、复分解等反应，最终导致交联网状结构。由于聚苯乙烯易得，因此可用它来研究单组分负性体系中聚合物分子量、多分散性对感度和反差的影响。

5）有机硅聚合物　从实用角度，电子束抗蚀剂还需要在灵敏度、分辨率和耐干刻蚀性方面加以改进。目前的多层抗蚀剂体系是制造超大规模集成电路、实现亚微米级光刻的最重要的工艺方法。与单层抗蚀剂比较它有几个优点。若采用双层抗蚀剂，第一，底层可以涂得厚些，能改进因基材表面的不平整性而引起的线条不均一性和降低在电子胶光刻过程中基材背面的散射效应；第二，上层成像层的抗蚀剂可以涂得尽可能薄，从而获得高分辨率；第三，可以用氧等离子体刻蚀，这种刻蚀是各向异性的，提高了刻蚀性能。也可以用三层抗蚀剂体系，但操作步骤要增加很多。

双层体系中底层常用酚醛-光敏剂组成的正性抗蚀剂，上层最引起重视的是用新的负性电子束抗蚀剂，氯甲基化的聚二苯基硅氧烷［式（6.4-51）］是常用的一种抗蚀剂。上层抗蚀剂起成影像作用，不仅需要高分辨率和高灵敏度，而且要有卓越的耐氧等离子体干刻蚀作用，此外，它必须在其他物质上能涂成一层均匀的无针孔的薄膜，并希望在室温时能容易变硬成固体。这些要求氯甲基化聚二苯基硅氧烷能够满足以下条件。第一，从聚合物主链结构可以看出，这是高玻璃化温度的聚合物，$T_g = 170℃$，因此喷涂容易；第二，这类硅氧烷结构的化合物，当它的硅含量大于 10%（质量分数）时，在氧等离子体刻蚀时，膜的厚度损失最少，即耐



刻蚀，从该聚合物结构式可知，硅含量已达 12%，在氧等离子体作用下变成 SiO_2 后，硅含量增加，使厚度损失几乎为零；第三，引入氯甲基如同在聚苯乙烯中一样，使聚合物在电子束作用下引起交联，其灵敏度比其他含氯基团高。

$$-\!\!\left(\underset{\underset{\underset{CH_2Cl}{|}}{C_6H_4}}{\overset{C_6H_5}{\mathrm{Si}}}-O\right)_n\!\!-\!\!\left(\underset{C_6H_5}{\overset{C_6H_5}{\mathrm{Si}}}-O\right)_m \qquad (6.4\text{-}51)$$

此外，实验也证实该聚合物对 X 射线、深紫外线也都有高的灵敏度，这是因为它对 X 射线吸收比氯甲基化聚苯乙烯高三倍，对深紫外线（254 nm）因苯基多也有强吸收。

6.4.3 干膜式光致抗蚀剂

前述的正性、负性光致抗蚀剂用时都以溶液形式，所以又叫湿胶。干膜式抗蚀剂是事先把无溶剂的光致抗蚀剂胶涂在涤纶薄膜上，再覆上聚乙烯薄膜。使用时，只要揭去聚乙烯薄膜，把干胶层压在基材上，再经曝光，显影等处理。这种胶主要用于制造印刷线路板。干膜胶主要是利用多官能团的丙烯酸酯类单体或带有双键的丙烯酸酯类光敏树脂在光敏剂存在下，由光引发聚合反应产生交联结构从而达到成像目的。按显影工艺可分两类：溶剂显影型和剥离显影型。

（1）溶剂显影型

这是最广泛使用的一种，显影剂利用1,1,1 －三氯乙烷。在这类中按其组成基本上有Ⅰ型和Ⅱ型两种。如表 6.4-51 所示。

表 6.4-51　Ⅰ型和Ⅱ型光致抗蚀剂

Ⅰ型	Ⅱ型
光敏树脂， 共混树脂，光敏剂， 热聚合阻聚剂，染料， 增塑剂，链转移剂	多官能团的丙烯酸酯单体， 共混树脂，光敏剂， 热聚合阻聚剂，染料

使用具有光敏性的树脂，在侧链上接有不饱和的丙烯酸酯类单体的结构单元。一般是从含丙烯酸缩水甘油酯结构单元的共聚物经丙烯酸酯化得到，如式（6.4-52）所示。

$$-\!(\underset{R}{CH_2-CH})\!-\!(\underset{R}{CH_2-CH})\!-\!(\underset{\underset{O-CH_2-\overset{H}{C}\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH_2}{C=O}}{CH_2-CH})\!- \xrightarrow[\underset{COOH}{H_2C=CH}]{\text{酯化}}$$

$$-CH_2-\underset{R}{CH}-CH_2-\underset{R}{CH}-CH_2-\underset{\underset{O-CH_2-\overset{OH}{CH}-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH_2}{C=O}}{CH}- \qquad (6.4\text{-}52)$$

曝光时，在光敏剂存在下形成交联结构的聚合物。为使最终树脂具有合适的光敏性，带环氧基单体在共聚物中含量至少为 10%，一般为 25% ~ 33%。与其共聚的单体一般是丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈或其他烯类单体。改变组成和用量可以改变树脂的硬度、溶解度、黏结等性能。共聚树脂作用是增加黏结性和降低成本，如甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸 － β － 羟乙酯共聚物。

Ⅱ型中使用多官能团的丙烯酸酯类单体如季戊四醇三丙烯酸酯、丙烯酸一缩二乙二醇双酯、丙烯酸二缩三乙二醇双酯等。这类单体与不饱和的苯二甲酸双丙烯酸酯预聚体或甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸共聚物共混，曝光时在光敏剂存在下形成交联共聚物。

光敏剂曾提出两种：一种是醌类如9,10 － 蒽醌，它吸收 300 ~ 400 nm 波长的光后能产生自由基，从而引起聚合反应；另一种是染料光敏剂如亚甲基蓝，它吸收紫外光后成为富有能量的激发态，若有还原剂如三乙醇胺存在，两者反应能产生自由基，进一步引发烯烃单体聚合。

（2）剥离显影型

这种光致抗蚀剂由热塑性光敏树脂、多官能团的丙烯酸酯单体和光敏剂等组成。受光照时，其中单体被引发并和光敏树脂一起聚合形成交联结构，同时也因聚合反应增加了聚合物同涤纶薄膜的黏结力和本身的内聚力。未曝光处则组成保持不变，因此采用热显影时，由于受热，未见光处树脂软化，见光部分因交联不会发生软化现象，在紧接着涤纶膜层剥去时，见光部分的树脂粘在涤纶膜上，一起从基体表面除去，而未见光部分因内聚力低且软化，在剥离涤纶膜时发生内聚力破坏，即一部分胶粘在薄膜上被一起剥去，另一部分胶留在基体金属表面，从而形成影像，显然这种工艺造成的影像轮廓多少会有畸变。

编写：陶全华（四川大学）

第5章　高分子功能膜

1　概述

1.1　分类

膜的分类方法多种多样，缺乏统一的标准。产生多种多样分类方式是基于研究目的、使用目的和观察角度的不同，因此需要有不同的分类标准。首先可分成有生命的和无生命的。生命膜在生物体内广泛存在，对于地球上的生命是十分重要的，但此处不做讨论。其次可分为有机高分子膜和无机高分子膜，无机高分子膜虽然在实际应用中也得到重视，但这里也不做重点讨论。此处主要讨论无生命的功能高分子膜及膜材料。

由于膜的种类和功能繁多，不可能用单一的方法来明确分类，以下介绍几种常用的分类方法。

（1）按膜材料的来源分类

1）天然膜　生物膜（生命膜）与天然物质改性或再生而制备的膜；

2）合成膜　通过化学方法合成的无机膜与有机高分子膜。

（2）按断面形态或结构进行分类

1）匀质膜；

2）非对称膜。

（3）按凝聚状态分类

1）固膜　目前大规模应用的多为固膜，它以高分子合成膜为主，可以是致密或是多孔的，可以是对称或非对称的；

2）液膜　分乳状液膜和带支撑的液膜两类，它们主要用于废水处理和某些气体分离等；

3）气膜　气膜分离现在尚处于实验研究阶段。

（4）按膜的功能（膜过程）分类

1）离子交换膜；

2）渗析膜；

3）超滤膜；

4）微滤膜；

5）反渗透膜；

6）渗透蒸发膜；

7）气体渗透膜。

（5）按膜总体形态

1）平板膜；

2）中空纤维膜；

3）管式膜；

4）核径迹刻蚀膜，简称核孔膜。

（6）按膜孔分类

1）多孔膜，微孔介质膜与大孔膜；

2）非多孔膜，有无机膜和聚合物膜。

上述也可按晶型区分为结晶型和无定形两种。

1.2　膜材料

膜技术的核心是膜。一般来说，膜的化学性质和结构对膜分离的性质起着决定性影响，故要求膜材料应具有良好的成膜性能，化学稳定性，耐酸、碱、氧化剂和微生物侵蚀等。选择合适的膜材料对分离效果起着重要的作用。膜材料对被分离介质也具有一定的选择性，而且对不同的分离过程和所要求的分离功能，对膜也具有一定选择性。膜材料主要有以下几种类型。

1.2.1　纤维素及其衍生物类

纤维素是一种天然高分子材料，纤维素类膜材料是研究和应用最早，也是目前应用最多的膜材料，主要有以下几种。

1）再生纤维素（RCE）　传统的再生纤维素有铜氨纤维素和黄原酸纤维，分子量在几万到几十万之间，是目前应用最广泛，使用效果也较好的透析膜用材料。目前，抗蛋白质污染的系列再生纤维素微滤膜和超滤膜也已获得广泛应用。

2）二醋酸纤维素（CA）和三醋酸纤维素（CTA）　一般CA含乙酸量为51.8%，CTA含乙酸量为61.85%。制膜用CA应含乙酸55%～58%，是制备反渗透膜的基本材料；它也用于制备卷式超滤组件以及纳滤、微滤膜等。由于再生纤维素在血液透析中带来的副作用，CA和CTA在血液透析用膜中所占比例逐渐增大。

3）硝酸纤维素（CN）　硝酸纤维素是纤维素经硝化制备。制膜用的CN，其含氮量在11.2%～12.2%之间。它广泛用于透析用膜和微滤膜，也可与醋酸纤维素混合使用以增加其强度。

4）乙基纤维素（EC）　EC可通过碱纤维素与乙基卤化物反应制取。EC由于具有较高的气体透过速率和较高的气体透过系数，故常用于氧氮分离。

5）其他纤维素衍生物　制膜时较常用的还有含醋酸38%～42%、含丁酸18%～22%的纤维素乙酸丁酸混合酯。

1.2.2　聚砜类

1）聚砜（PSF）　PSF通常是指双酚A型聚砜（PSF）。PSF多用于制备超滤膜和气体分离膜，而较少用于微滤。PSF的玻璃化温度（T_g）为190℃，其膜可在80℃下长期使用。聚砜材料经磺化、氯甲基化或季铵化可制得荷电超滤膜和纳滤膜。PSF在血液透析用膜材料中，由于其优异的性能，目前得到广泛应用。

聚砜制膜常用溶剂有N－甲基吡咯烷酮（NMP）、N,N－二甲基乙酰胺（DMAC）、N,N－二甲基甲酰胺（DMF）和二甲基亚砜（DMSO）。此外，PSF还可溶于$CHCl_3$，$CHCl_2$，$CHCl_2-CH_2Cl$，$CH_2Cl-CHCl_2$等卤代烃。

2）聚醚砜（PES）　PES与PSF同样也是多用于制备超滤膜和气体分离膜，而较少用于微滤。PES的玻璃化温度（T_g）为235℃，其膜可在140℃下长期使用。PES由于其优异的性能，在血液透析用膜材料中越来越受到重视。

聚醚砜和聚砜具有相同的溶剂，制膜时常用N－甲基吡咯烷酮（NMP）、N,N－二甲基乙酰胺（DMAC）、N,N－二甲基甲酰胺（DMF）和二甲基亚砜（DMSO）配制溶液。

3）酚酞型聚醚砜（C－PES）　其玻璃化温度（T_g）更高，为260℃，主要用于制备超滤膜。

4）聚醚酮　包括聚醚醚酮（PEEK）和酚酞型聚醚酮（C－PEK）　均具有较高的玻璃化温度（T_g），常用作耐热等级较高的超滤膜和气体分离膜。

1.2.3　聚酰胺类

1）脂肪族聚酰胺　典型的代表是尼龙6（PA－6）和尼龙66（PA－66）。由PA－6或PA－66制备的织布（府绸）和不织布（无纺布）用于反渗透膜和气体分离复合膜的支撑



底布，超细尼龙纤维的不织布也可直接用于微滤。

2）聚砜酰胺　常用于微滤膜和超滤膜材料。

3）芳香族聚酰胺　制备中空纤维膜，第二代反渗透膜材料。

4）交联芳香族聚酰胺　反渗透膜材料，缺点是不耐氯。

1.2.4　聚烯烃类膜

1）聚乙烯　低密度聚乙烯（LDPE），可采用拉伸法或热致相法制备超滤膜，也可用于超滤膜的低档支撑材料。高密度聚乙烯（HDPE），由粉末状颗粒直接压制的多孔管材或板材可用作分离膜的支撑材料，而在接近熔点温度烧结可制得微孔滤板和滤芯。

2）聚丙烯（PP）　用于卷式反渗透膜和气体分离膜组件间隔层材料，也可用于制备微滤膜或复合气体分离膜的底膜。在血液净化中可以制备血浆分离膜或人工肺用气体交换膜。

3）聚4-甲基-1-戊烯（PMP）　气体透过速率高（仅次于硅橡胶），选择性好（远高于硅橡胶），故主要用于制备氮氧气体分离膜材料。

1.2.5　乙烯类聚合物膜

1）聚丙烯腈（PAN）　是仅次于醋酸纤维素和聚砜的微滤膜和超滤膜材料，也用作渗透汽化复合膜的底膜。血液净化中常制备血液滤过膜。

2）聚乙烯醇（PVA）　由于PVA是水溶性的，故它被用以制备反渗透复合膜（PEC－100，FT－30）的保护层，增加亲水性，降低膜污染。以二元酸等交联的PVA则用于制备渗透汽化膜。

3）聚氯乙烯（PVC）　PVC用于制备低档微滤膜材料。

4）聚偏氯乙烯（PVDC）　主要用于制作阻透气材料或复合膜材料。

5）乙烯－乙烯醇共聚物（EVAL）　主要在血液净化膜材料中应用。

1.2.6　其他

1）聚酰亚胺类　聚酰亚胺是一类耐高温、耐溶剂、耐化学品的高强度、高性能材料。脂肪族二酸聚酰亚胺用于非水溶液超滤膜的制备；全芳香聚酰亚胺（Kapton）是最早商品化的聚酰亚胺膜；含氟聚酰亚胺是处于开发阶段的、具有实用前景的气体膜材料。

2）聚酯类　聚酯类树脂强度高，尺寸稳定增长性好，耐热、耐溶剂和耐化学品的性能好，故广泛用于制备分离膜的支撑增强材料。涤纶（PET）用以制备气体分离、渗透汽化、超滤膜、微滤膜等一切卷式膜组件以及平板膜组件、管式膜组件的支撑底材。聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）在膜工业中应用类似PET。聚碳酸酯（PC）可制备微滤核孔用膜及富氧膜。

3）含硅聚合物　聚二甲基硅氧烷（PDMS）分为高温固化硅橡胶（HTV）、低温固化硅橡胶（LTV）和室温固化硅橡胶（RUV）。LTV型的PDMS用于分离膜。硅橡胶还用于聚砜气体分离膜的皮层堵孔处理、渗透汽化膜的制备等。聚三甲基硅氧烷（PTMS）用于渗透汽化膜的制备，其透气速率比PDMS还高1个数量级。

1.3　膜的制备

膜分离技术的核心是分离膜。膜的结构决定其性能，不同的制备方法可以得到不同结构和功能的膜。膜的制备是要通过适当的方法得到能满足特定的分离要求的膜。材料本身制约了所能选用的制膜方法、所能得到的膜的形态及所能适用的分离原理。换言之，对于某一分离问题并非任何一种材料均可适用。

有许多方法可以用来制备高分子膜。主要的制膜方法包括烧结法、拉伸法、径迹蚀刻法、相转化法、溶胶－凝胶法、蒸镀法和涂覆法。

1）烧结法　烧结是一种相当简单的制备多孔膜的方法，主要用于制备无机膜，在有机膜中主要是制备聚四氟乙烯膜。它是将一定大小颗粒的粉末进行压缩，然后在高温下烧结。烧结温度取决于所选用的材料。所制得膜的孔径大小取决于粉末的颗粒大小及颗粒大小的分布。颗粒大小分布越窄，则所制成的膜孔径分布也越窄。采用这种方法所制得的孔径大约为0.1～10 μm，其孔径下限由所选用最小颗粒的大小而定。烧结法适用的材料的特点主要是具有非常好的化学和热稳定性的聚合物，找不到合适的溶剂使其溶解。

2）拉伸法　这种方法是将部分结晶化聚合物材料（聚四氟乙烯、聚丙烯、低密度聚乙烯）挤压膜或薄片沿垂直于挤压方向拉伸时，其无定形区域在拉伸方向上出现狭缝状细孔，再在较高温度下定形，得到对称性多孔膜。膜孔径大小为0.1～3 μm。采用这种方法所制得膜的孔隙率远高于烧结法，最高可达到90%。

3）径迹蚀刻法　径迹蚀刻法是使膜或薄片（通常是聚碳酸酯）接受垂直于薄膜的高能粒子辐射，在辐射粒子的作用下，聚合物（本体）受到损害而形成径迹。然后将此薄膜浸入酸（或碱）溶液中，结果径迹处的聚合物材料被腐蚀掉而得到具有很窄孔径分布的均匀的圆柱形孔。孔径范围为0.02～10 μm。膜的孔隙率主要取决于辐射时间，而孔径由浸蚀时间决定。得到的膜表面孔隙率很低（最大约10%）。膜材料的选择主要取决于所能得到的薄膜厚度和所使用辐射粒子的强度。

4）溶出法　一般是指在难溶的高分子材料中加入可溶性成分，制备成膜后，再用溶剂将可溶性组分浸提出来，形成多孔膜。

5）相转化法　相转化法是经典的制备不对称膜的方法。大多数工业用膜都是用相转化法制成的，这种方法用途很广，可用于制备各种形态的膜。相转化是一种以某种控制方式使聚合物从液态转变为固体的过程，这种固化过程通常是由于一个均相液态转变成两个液态（液－液分层）而引发的。在分层达到一定程度时，其中一个液相（聚合物浓度高的相）固化，结果形成了固体本体。通过控制相转化的初始阶段，可以控制膜的形态，既可以是多孔的，也可以是无孔的。

相转化法包括许多不同的方法，如溶剂蒸发、控制蒸发沉淀、热沉淀、蒸气相沉淀及浸没沉淀。大部分的相转化膜是利用浸没沉淀制备的。

烧结、拉伸、浸取、径迹浸刻等方法只能制备多孔膜，但这些膜可以用作复合膜的支撑层，从而可用于更多的领域。采用相转化法可以制得开口膜，也可以制得致密膜。致密膜的制备方法主要有溶剂涂层挥发法和水面扩展挥发法。

6）涂覆法　通常用来制备很薄但很致密的膜，表现出很高的选择性，但通量较低。为提高通量，应尽可能减小膜的有效厚度，为此可以制备复合膜。

复合膜由两种不同的材料构成，即把有强选择性的薄膜沉积在含孔的亚层上。实际的分离选择性由皮层决定，而带孔的亚层仅起支撑作用。制备复合膜的涂覆法包括：浸没涂覆、等离子聚合、界面聚合、原位聚合等。

1.4　膜的表征

制备出一张膜后，需要对其进行简单评价以了解它的基本性能。膜的性能通常包括分离、透过特性、物化稳定性及经济性，这是商品分离膜所应共同具备的4个最基本的条件。

1）膜的分离性能　关于膜的分离性能，因膜过程不同

和被分离的介质不同，对分离功能的评价和表征也不同。对所有膜而言，主要应考虑以下 3 点。

① 膜必须对被分离的混合物具有选择透过能力即具有分离能力。

② 膜的分离能力要适度，因为膜的分离性能和透过性能是相互关联的，要求分离性能高，就必须牺牲一部分通量，这样就会提高操作费用。

③ 膜的分离能力主要取决于膜材料的化学特性和分离膜的形态结构，也与膜分离过程的一些操作条件有关。

膜分离功能的表示方法见表 6.5-1。

表 6.5-1　膜分离功能的表示方法

膜分离过程	膜分离性能表示方法
反渗透	脱盐率
超滤	截留（切割）分子量
微滤	膜的最大孔径、平均孔径或孔分布曲线
电渗析	选择透过度、交换容量等
气体分离	分离系数

2) 膜的透过性能　分离膜的透过性能和分离性能相关联，是对被分离介质处理能力的主要标志。一般而言，希望在达到所需要的分离率之后，分离膜的通量愈大愈好。膜的透过性能首先取决于膜材料的化学特性和分离膜的形态结构；操作因素也有较大影响，它随膜分离过程的势位差（如压力差、浓度差、电位差等）变大而增加，操作因素对膜透过性能的影响比对分离性能的影响要大得多。不少膜分离过程与压力差之间，在一定范围内呈直线关系。

不同混合物体系，膜的通量表示方法有所不同。对水溶液体系，称为纯水透过率（L_P），或水力学透过率，一般定义为在单位时间内，单位压差下，通过单位膜面积的水体积流量，单位一般为 mL/（m^2·mmHg·h）。有时也称为渗透流率、透水速度、透水量或水通量等。

膜透过性能的表示方法见表 6.5-2。

表 6.5-2　膜透过性能的表示方法

膜分离过程	膜分离性能表示方法
反渗透	透水率
超滤	透水速度
微滤	过滤速度
电渗析	反离子迁移数和膜的透过率
气体分离	渗透系数，扩散系数

3) 膜的物理、化学稳定性　膜的物、化稳定性主要取决于构成膜的材料，即由膜材料的化学特性决定。膜的物、化稳定性主要包括耐热性、耐酸碱性、抗氧化性、抗微生物分解性、表面性质（荷电性或表面吸附性等）、亲水性、疏水性、电性能、毒性、机械强度等。对高分子材料而言，由于膜的多孔结构和水溶胀性使膜的物化稳定性低于纯高分子材料的物化稳定性。

在具体的膜分离过程中，对膜的更换周期要求是不同的。一般都是愈长愈好，但对具体操作条件进行的经济核算的结果表明，每个过程都对应有一个适宜的使用周期。

4) 膜的经济性　膜的经济性在实际应用中占有非常重要的地位。分离膜的价格不能太贵，否则生产上就无法采用。分离膜的价格取决于膜材料和制造工艺两个方面。

2　纤维素及其衍生物膜材料

2.1　再生纤维素（RCE）

再生纤维素是将天然纤维素通过化学方法溶解后，再经沉淀析出而得到的纤维素。再生纤维素也称为纤维素Ⅱ（Cellulose Ⅱ）。与天然纤维素的差别是其分子量或聚合度较低，结晶度低，分子之间的缠绕较少。

2.1.1　结构与性能

再生纤维素的分子结构与天然纤维素相同，但分子量和结晶度都低。

再生纤维素同天然纤维素一样具有很好的亲水性，由于再生纤维素强烈的亲水性，因此对蛋白质的吸附较低，尤其应用于血液净化领域时，再生纤维素表现出较好的耐污染性，通量衰减比纤维素要低，清洗后的通量接近原来的值。

膜对各种有机溶剂、酸和碱的耐受性决定了其使用环境。再生纤维素在大多数有机溶剂中不溶，具有较好的耐溶剂性，如在各种醇类，丙酮、甲苯，二甲基甲酰胺或四氢呋喃中使用几个月未发现任何异常现象。再生纤维素膜也不溶于氯仿、乙酸乙酯和 1 mol/L 的盐酸溶液中；微溶于 1 mol/L 的 NaOH 溶液中。

再生纤维素具有较高的玻璃化温度（T_g 为 240～260℃）。当温度达到该温度时，再生纤维素开始热分解。

再生纤维素和其他合成聚合物相比的一个特点是它对生物体无毒性，且具有较好的生物相容性，可以广泛用于食品、化妆品等领域。

2.1.2　品种

传统的再生纤维素有铜氨纤维素和黄原酸纤维素。在血液净化用膜材料时，将铜氨纤维素进一步处理得到铜仿膜，或处理得到血仿膜，其血液相容性更好，应用更加广泛。

2.1.3　制备

制备再生纤维素的基本原材料为纤维素，纤维素在自然界中的储备量很大，在环境中可生物降解，对环境污染少。

制备再生纤维素膜主要有两条路线。一种是将纤维素溶解于溶剂中，制备成高分子溶液，由相转化法制成高分子膜。如 1857 年 Schweizer 发现纤维能溶于铜氨溶液中，之后利用该溶液制备出了铜氨再生纤维素。另一种方法是由有热塑性、可溶解于酸性有机溶剂中的纤维素醚和酯的衍生物如醋酸纤维素、硝酸纤维素等按相分离法制作多孔醋酸纤维素或多孔硝酸纤维素膜，然后用氢氧化钠水溶液进行皂化反应，使醋酸纤维基或硝酸酯基水解为羟基而成为纤维素，很明显该方法复杂，且不实用。而且纤维素衍生物转变制备的再生纤维素平均分子量较低，得到的膜强度较差而且脆性大。

2.1.4　用途

再生纤维素制备的滤膜专用于非水溶液的澄清或除菌过滤；也可用于各种有机溶剂，但不适用于过滤水溶液，原因是其高度亲水性，在过滤时膜吸水膨胀，膜孔变小。该类型膜可用蒸汽热压法或干热消毒。

再生纤维素分子量在几万到几十万之间，制备再生纤维素膜后，应用最广泛，使用效果也较好的是作为血液透析膜材料的铜氨纤维素膜。表 6.5-3 是一些产业化的铜氨纤维素膜和铜仿膜制备的透析器的性能参数。铜氨纤维素膜和铜仿膜透析器的最大优点是亲水性好，蛋白吸附少，然而近年来的研究表明，铜氨纤维素膜对血中补体的影响较大，长期使



表 6.5-3　铜氨纤维素膜透析器的性能参数

型号	膜	超滤系数 Kuf /mL·mmHg^{-1}·h^{-1}	血室容积 /mL	有效面积 /m^2	消毒方法	清除率（Q_B = 200 mL/min）			
						尿素	肌肝	磷酸盐	V_{B12}
Asahi									
AM－40U－SD	CR（10）	4.9	48		Gamma	174	149	126	50
AM－65U－SD	CR（10）	7.7	75		Gamma	190	171	152	73
AM－40M－SD	CR（10）	3.1	48		Gamma	168	143	116	40
AM－65L－SD	CR（10）	3.4	75		Gamma	177	151	127	51
AM－65H－SD	CR（10）	6.2	75		Gamma	186	167	145	66
Baxter									
CF 15.11	CU（11）	4.2	76	1.1	ETO	173	139		46
CF 15	CU（8）	4.1	63	0.90	ETO	168	142	124	41
Braun									
CE 1 400	CU（7.5）	5.9	67	1.35	ETO	184	156	135	45
Cobe									
CS 300	CU（8）	4.5	47	0.8	ETO	160	139	117	41
Fresenius									
Hemoflow E3S	CU（8）	5.1	77	1.25	Steam	182	162	146	52
Gambro									
GFE 15	CU（8）	6.4	85	1.5	ETO	182	162	145	56
GFS 12	CU（8）	6	80	1.3	Steam	177	151	140	51
Hospal									
Disscap 140－E	CU（9.5）	5	72	1.0	ETO	177	150	123	45
National Medical Care（Erica）									
FoCus 120	CU（8）	4.8	68	1.2	ETO	179	160	129	46
Organon Teknika									
Andante	CU（8）	3.3	50	0.8	ETO	158	137	105	35
Presto	CU（5）	6.2	57	0.9	ETO	190	165	127	67
Terumo									
C121	CR（12）	6.1	88	1.2	ETO	179	154	126	61
M151	CR（12）	5	109	1.5	ETO	176	154	127	56
T220	CR（9）	11.1	148	2.2	ETO	195	186	164	87
Terumo（Conl）									
C12W	CR（12）	6.1	88	1.2	Steam	179	154	126	61

注：CR 为铜氨纤维素；CU 为铜仿膜。

用副作用明显。血液净化中的“首次使用综合症”就是在使用铜仿膜后发现的，表现为引起机体产生一系列防御反应，临床表现为轻者出现恶心、呕吐、胸痛、呼吸困难、皮疹、麻疹等过敏反应，重者则呈过敏性休克和其他病症。合成膜也有类似情况发生，但程度参差不齐，不如铜仿膜那样严重。

2.2　醋酸纤维素（CA）和三醋酸纤维素（CTA）

醋酸纤维素是纤维素葡萄糖基中的醇羟基被醋酸酯化而得到的。一醋酸纤维素是葡萄糖基中的一个醇羟基被醋酸酯化，二醋酸纤维素是葡萄糖基中的两个醇羟基被醋酸酯化，三醋酸纤维素是葡萄糖基中的三个醇羟基被醋酸酯化。一般醋酸纤维素含乙酸量为 51.8%，CTA 含有乙酸量为 61.85%。

2.2.1　结构与性能

（1）结构

二醋酸纤维素的结构式见图 6.5-1。一醋酸和三醋酸纤维素的结构式中只是羟基被取代的数目不同。

图 6.5-1 中的结构式只是一个理想的结构。实际上，理论的取代度和实际的有所差别，这是因为酯化反应与水解反应并不完全。市售的一般的三醋酸纤维素是四个葡萄糖基中残存一个醇羟基；而取代度 D 为 2.5 的二醋酸纤维素是四

个葡萄糖基中约残存两个醇羟基。实际用于膜材料的二醋酸纤维素，其乙酰基含量大约为37.5%～40.1%，如国外最常用的Eastman公司的二醋酸纤维素乙酰基含量为39.8%，取代度为2.46；用于膜材料的三醋酸纤维素乙酰基含量为43.2%，其取代度为2.82。

R＝—$COCH_3$

图6.5-1　二醋酸纤维素结构式

（2）性能

醋酸纤维素为疏松的白色小粒或纤维碎粉状物，无臭、无味、无毒，对光稳定，吸湿性强，是目前研究最多的反渗透膜材料。醋酸纤维素的密度为1.28～1.31 g/cm³，抗张强度为48～113 MPa。醋酸纤维素类的最大缺点是压密性差，在长时间高压作用下，易发生蠕变而导致膜孔变小，通量不可逆地下降。二醋酸纤维素在260℃以上熔融，热塑性良好；而三醋酸纤维素约在300℃熔融。由醋酸纤维素制得的膜具有耐氯性，广泛应用于海水淡化领域。表6.5-4是商品醋酸纤维素的一些性能。

表6.5-4　商品醋酸纤维素的一些性能

性能	数值
强度/cN·dtex^{-1}	1.1～1.2
断裂伸长率/%	25～45
相对密度	1.32
初始模量/CN·dtex^{-1}	22～31
沸水收缩率/%	0.5～2.0

醋酸纤维素是纤维素酯中最稳定的物质，但在较高的温度和酸碱条件下易发生水解。碱式或酸式水解使乙酰基消失，进一步还可能发生大分子中的1,4－位β－甙键的断裂。在pH值为4～5之间、温度小于35℃时，可以较好地控制醋酸纤维素膜的水解。

醋酸纤维素抗氧化性能差，就纤维素而言，纤维素C_2、C_3、C_6上的醇羟基易被氧化，根据不同条件生成醛基、酮基或羧基，同时纤维素末端的C上的羟基也易被次氯酸钠等氧化成葡萄糖酸。因此，当醋酸纤维素中残存有羟基，尤其在取代度较低时，醋酸纤维素同样有可能被氧化。因此醋酸纤维素的取代度愈强，或取代醇羟基的化学基团愈稳定，它的抗氧化能力就愈强。另外，醋酸纤维素还易被许多微生物侵蚀而分解。醋酸纤维素膜性能破坏程度因微生物的种类及取代度和取代的化学基团的不同而不同。三醋酸纤维素相对于二醋酸纤维素来说，韧性强，抗拉强度几乎增大一倍，耐热性、水解稳定性和抗微生物降解能力有所提高，耐氯性能也进一步得到加强，制得膜的截留率提高，但其透水速度下降了。

醋酸纤维素可溶于冰醋酸、氯仿，易溶于丙酮，有较好的溶解性能；三醋酸纤维素的溶解性能较差，可以溶于二甲基甲酰胺和氯化烃类。其溶解性能如表6.5-5所示。

醋酸纤维素类的结构中，含有一个6碳位的伯羟基和两个2、3碳位的仲羟基，是一种高度不均一的聚集态高分子

表6.5-5　CA溶解性能表

溶剂	CA（5%～55%）	CA（60%～62%）	溶剂	CA（5%～55%）	CA（60%～62%）
乙醇	不溶	不溶	二氯乙烷	溶胀	
丙酮	溶解	不溶	甲乙酮	溶解	不溶
乙酸乙酯	溶胀	不溶	乙醚	不溶	不溶
苯	不溶	不溶	甲苯	不溶	不溶
二氯甲烷/乙醇（9:1）	溶解	溶解	二氯乙烷/乙醇（9:1）	溶解	溶解
硝基乙烷/乙醇（8:2）	溶解	不溶	乙二醇－甲醚	溶解	不溶

化合物。其取代度不同及伯、仲羟基比不同都会影响它的加工性能和最终膜的渗透特性。研究表明，膜的皮层和亚层结构是由聚结的胶束形成的。乙酰基含量增加，分子的均一性就增加，从而引起脱溶剂化胶束的聚结，使胶束尺寸下降。导致选择性能的提高和渗透性能的下降。有文献指出乙酰基含量在52.33%～55.95%时醋酸纤维素制膜性能优良。然而迄今为止仍没有一个精确的方法测定酯基、羟基在纤维素大分子及其基环上的确切位置和分布，但在醋酸纤维素的分级处理中人们发现，各个级分上的聚合度和酯化度是不同的。因此，即使是平均聚合度和酯化度相同的CA，由于其乙酰基和羟基在大分子和基环上的分布及位置不同，其溶解性能和成膜性能也有可能不同。

2.2.2　制备和改性

（1）制备

醋酸纤维素膜材料通常先由纤维素与乙酸酐－乙酸混合物（或乙酰氯）、催化剂H_2SO_4（或高氯酸，三氟化硼）发生完全酯化反应，然后再让酯基部分水解。醋酸纤维素的酯化程度一般以乙酸的含量表示，二醋酸纤维素含乙酸51.8%，三醋酸纤维素的乙酸含量为55%～58%。

醋酸纤维素的制备原理、过程和步骤如下示例。

1）活化　将烘干的含水在3%以下的棉纤维素40 kg加入活化机内，边搅拌边用压缩空气均匀喷入100%冰醋酸2.8 kg，搅拌2 h，备用。

2）酯化反应　在反应釜内加入含36%醋酐的混合酸252 kg，缓缓加入硫酸5.2kg，冷却至2℃时加活化棉纤维，升温速率控制在每5 min升高2～3℃，最高升至38～40℃，反应时间大约2～2.5 h。

反应原理为式（6.5-1）：

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \xrightarrow[40℃,2\sim2.5h]{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3n\ CH_3COOH \qquad (6.5\text{-}1)$$

3）水解反应　酯化反应结束后，加入含26 kg水、20 kg冰醋酸、300 ml硫酸的混合液，水解温度控制在46～48℃之间，水解时间约12 h。最后加入30 kg 30%的醋酸钠溶液用于中和硫酸，再加入水，将醋酸纤维素沉淀出来。

反应原理为式（6.5-2）：

$$[C_6H_7O_2\ (OCOCH_3)_3]_n + 0.5nH_2O \xrightarrow[47℃,\ 12h]{H_2SO_4} [C_6H_7O_2\ (OCOCH_3)_{2.5}\ (OH)_{0.5}]_n + 0.5n\ CH_3COOH \qquad (6.5\text{-}2)$$

4）稳定处理　将洗涤干净的醋酸纤维素放入含硫酸0.02%的容器内蒸煮3 h，最后将其洗涤呈中性。

三醋酸纤维素膜材料的制备同醋酸纤维素的制备原理和步骤基本相同，只是在控制条件和水解程度上有所差异。例



如，在酯化反应中应先降温到5℃时再投入纤维素，升温极限为35℃；水解反应温度控制在40℃左右，水解时间为0.5 h。

醋酸纤维素类材料在商业规模的生产过程中，则可分为多相体系和溶液过程的乙酰化作用，而均相体系的乙酰化反应，目前还未完全实现工业化生产。

1）多相体系的乙酰化　多相体系的乙酰化实际上是纤维素的乙酰化过程。体系中使用惰性稀释溶剂。由于高氯酸催化能力强，且不与纤维素成酸酯，因而成为制备纤维素三醋酸酯的催化剂。

2）溶液过程的乙酰化　除上述纤维素三醋酸酯之外，几乎所有的纤维素醋酸酯都采用溶液过程的乙酰化。此法以醋酸为溶剂，硫酸为催化剂，而醋化剂则是醋酐。

用硫酸为催化剂的纤维素乙酰化，实属多相和局部的化学过程。反应从纤维素无定形区开始，然后进入结晶区。起始为多相，经历纤维素纤维的逐层反应—溶解—裸露新的纤维表面—继续反应，直至最后成为单一均相。因此，溶液过程的乙酰化，实际上是从多相逐渐过渡到均相的反应。有的文献称之为准均相型反应（quasi—homogeneous type reaction）。

在醋酐存在的情况下，硫酸能很快且定量地与纤维素形成硫酸酯，然后生成纤维素醋酸酯。此外，硫酸也能与醋酐结合，生成强烈的醋酸化剂——乙酰硫酸，并生成纤维素醋酸酯和硫酸。释放的硫酸又可进一步进行反应。因此，在酯化过程中，有可能是硫酸与乙酰硫酸共存于反应介质之中。然而，研究又表明，纤维素与硫酸、醋酐的酯化反应比乙酰硫酸的生成反应快得多。因而，这种溶液过程的乙酰化条件仍然有利于酯化反应。

由多相体系和溶液过程所制得的纤维素三醋酸酯，不溶于工业溶剂丙酮，而只能溶于冰醋酸、二氯甲烷、吡啶及二甲基甲酰胺等有限的溶剂。这便大大地限制了它的工业应用范围。因此，常把纤维素三醋酸酯部分水解，部分降低酯化度，使之转变为纤维素二醋酸酯，水解反应的主要作用，是从纤维素三醋酸酯上除去若干乙酰基，同时或多或少地除去结合的酸性硫酸酯，从而改进纤维素醋酸酯的热稳定性。水解速率取决于水解的温度、催化剂浓度及水的加入量等因素。而且水解时，首先是伯羟基被水解成游离羟基。这样，纤维素分子中含有一定数量的伯羟基（大约5~8个葡萄糖基上有一个伯羟基），便可溶于工业丙酮。这种纤维素二醋酸酯（实际取代度 D 大约为2.4），目前广泛应用于制造香烟过滤嘴丝束、涂料、塑料、片基及薄膜等。美国纤维素醋酸酯产品中，约80%作为烟用滤材。

纤维素二醋酸酯的工业生产主要分为如下几个步骤：①纤维素预处理；②乙酰化；③水解；④纤维素醋酸酯的生成与溶剂的回收。实际生产则是把纤维素活化、乙酰化、水解和沉淀等结合为一体，成为一个连续化的酯化过程。

3）均相体系的乙酰化　均相乙酰化是早期进行均相反应研究的主要反应。例如，采用DMSO/PF溶剂体系，便可产生可溶性的羟甲基纤维素，然后与冰醋酸和醋酐或酰氯反应生成纤维素醋酸酯。利用二甲基乙酰胺/多聚甲醛、二甲基甲酰胺/多聚甲醛溶剂体系，则可提供几乎定量的纤维素醋酸酯。另外，还可以使用二甲基乙酰胺/氯化锂、DMF/三氯甲醛/吡啶等，以及有机化学中的转移酯化技术，经由亚硝酸酯进行均相的乙酰化。

与传统的乙酰化法比较，均相体系的乙酰化最大的特点是反应的可控性。它可以一步制取具有不同取代度、取代基均匀分布的醋酸纤维素。

（2）改性

人们较早采用的方法是将CA和CTA共混，制得了比纯CA性能更优良的脱盐反渗透膜；在此基础上调节两组分的比例，文献报道当CA/CTA为3∶2时，合金膜的脱盐率和水通量的升压与降压曲线趋于重合，二醋酸纤维素膜的力学性能得到改善。除了共混之外，文献还报道了采用CA－AN（聚丙烯腈）接枝共聚物原料对CA膜进行改性，结果满意。CA－AN接枝共聚物反渗透膜不仅扩大了CA膜的pH值使用范围和耐细菌侵蚀的能力，同时也改进了膜内部的微观结构。通过对CA－MPEG（聚乙烯单甲醚）接枝共聚物进行FTIR、DSC、HNMR和CNMR的表征，结果证明MPEG是通过化学键连接到CA上的。采用低温氮、氧等离子体等对醋酸纤维素超滤膜进行改性，经过处理之后，可在截留率不变的情况下，使水通量有较大提高，其中经氮等离子体处理对膜的破坏程度比氧的大。对于反渗透膜，仍然可以采用等离子体的处理办法引入O═C、—COOH或—NH_2 基团，找出适宜的处理条件，提高膜的亲水性。

2.2.3　用途

制膜用CA应含乙酸55%~58%，CA是制备反渗透膜的基本材料；它也用于制备卷式超滤组件以及纳滤、微滤膜等。由于再生纤维素在血液透析中带来的副作用，CA和CTA在血液透析用膜中所占比例逐渐增大，其应用见表6.5-6。

表6.5-6　醋酸纤维素和三醋酸纤维素膜透析器的性能参数

型号	膜	超滤系数 Kuf /mL·mmHg^{-1}·h^{-1}	血室容积 /mL	有效面积 /m^2	消毒方法	清除率（Q_B = 200 mL/min）			
						尿素	肌肝	磷酸盐	V_{B12}
Baxter									
CA 110	CA（15）	5.3	80	1.1	ETO	176	144	103	52
CT 190G	CTA（15）	36	114	1.9	Gamma	192	182	182	137
CD Medical									
C－DAK 4000	CA（40）	3.8	85	1.4	ETO	157	126	90	45
C－DAK 4000 UHP	CA（40）	5.2	85	1.4	ETO	157	126	90	45
Duo－Flux	CA（30）	15	85	1.5	ETO	172	145	130	89
Nipro									
FB－90A	CA（15）	6.4	60	0.9	ETO	176	151		57
宁波亚泰									
YT－110	CA（15）	4.0	65	1.1	ETO	160	145		

醋酸纤维素 - 三醋酸纤维素（CA - CTA）不对称纳滤膜的研制：CTA 乙酰化程度以及分子链排列的规整方面与 CA 有一定差异，但具有较好的机械强度；同时具有优异的生物降解性和热稳定性。将 CA 与 CTA 共混可制备性能优良的醋酸纤维素/三醋酸纤维素（CA/CTA）纳滤膜。

示例如下

膜材料：醋酸纤维素和三醋酸纤维素；

溶　剂：二氧六环和丙酮混合溶剂；

添加剂：顺丁烯二酸和甲醇混合；

制备方法：L - S 相转化法。

膜性能：截留分子量在 200 ~ 600 之间，在 10 MPa 下对 1 000 mg/L 的 Na_2SO_4 水溶液截留率为 85% ~ 98%，透水率为 30 ~ 78 L/（m^2·h）。若添加剂为醇类、胺类混合双组分添加剂，则制备的膜适用于阴离子表面活性剂的分离。

2.3　硝酸纤维素（CN）

硝酸纤维素（CN）是纤维素经硝化制备，也称硝化纤维素。制膜用的 CN，其含氮量在 11.2% ~ 12.2%之间。

2.3.1　结构与性能

硝酸纤维素的结构式见图 6.5-2。醋酸纤维素的结构式中是羟基被醋酸取代，而硝酸纤维素中取代羟基的是硝酸，而不是醋酸。

纤维素硝酸酯的取代度在理论上可达 3.0，但实际生产的产物多数取代度小于 3.0。在进行纤维素的硝化时，若单用硝酸，且含量低于 75%，几乎不发生酯化作用；当硝酸含量达 77.5% 时，约 50% 的羟基被酯化；用无水硝酸时，便可以制得二取代纤维素硝酸酯。若要制取较高取代度的产物，则必须使用酸类的混合物。

$R = —NO_2$

图 6.5-2　硝酸纤维素结构式

2.3.2　制备

硝酸纤维素生产的原料可以是棉绒浆或木浆。棉绒浆比较纯净，能产生均匀、稳定和高产的纤维素硝酸酯，但棉绒浆成本高。由于木浆制浆技术的提高，保证了质量，从而有可能生产均匀、稳定的纤维素硝酸酯，因此目前工业上多数以木浆为原料。

纤维素的硝化作用，相当于一个典型的平衡酯化作用。即由醇（纤维素羟基）和酸（HNO_3）作用生成酯和水的反应。

工业生产硝酸纤维素主要采用 HNO_3/H_2SO_4 混合酸体系，所得取代度较高，其硝酸纤维素形成机理如式（6.5-3）所示。

$$OHNO_2 + 2H_2SO_4 \longleftrightarrow NO_2^{+} + 2HSO_4^{-} + H_3^{+}O$$

$$\text{cell}—(OH)_3 + HNO_3 \xrightleftharpoons{H_2SO_4,\ H_2O} \text{cell}\begin{cases}(ONO_2)_n \\ (OH)_{3-n}\end{cases} + n\,H_2O \qquad (6.5\text{-}3)$$

此法制得纤维素硝酸酯取代度达 2.9。近些年来，制纤维素硝酸酯的新技术在不断更新，成本低和性能好的硝酸纤维素也将不断问世。

2.3.3　用途

纤维素硝酸酯广泛地应用于涂料、胶黏剂、日用化工、皮革、印染、制药和磁带工业等部门，体现了其多种性能。制膜用的硝酸纤维素（CN），其含氮量在 11.2% ~ 12.2% 之间。它广泛用于透析用膜和微滤膜，也可与醋酸纤维素混合使用以增加其强度。

2.4　其他纤维素衍生物

乙基纤维素（EC）可通过碱纤维素与乙基卤化物反应制取。EC 由于具有较高的气体透过速率和较高的气体透过系数，故常用于氧氮分离，制备成气体分离膜。

纤维素黄原酸酯主要是由碱纤维素与二硫化碳反应制备。

纤维素硫酸酯可以用纤维素和浓硫酸直接作用制备，这种方法制得的纤维素硫酸酯，由于发生严重降解，产量低且热稳定性差。之后用硫酸 - 异丙醇混合物与纤维素反应，则可制得水溶性和热稳定性满意的纤维素硫酸酯。高分子量、高取代度和高热稳定性的纤维素硫酸酯，则可以在 DMF - SO_3 混合物中制得。尽管反应为多相，但二烷基酰胺是纤维素的极好溶胀剂，能提高其反应性能，且生成相当均匀的、高取代度的硫酸酯。纤维素硫酸酯的另一种制法是利用转移酯化反应。

制膜时较常用的还有含醋酸 38% ~ 42%、含丁酸18% ~ 22%的纤维素乙酸、丁酸混合酯。

3　聚砜类膜

3.1　双酚 A 型聚砜（PSF）

3.1.1　结构与性能

化学结构如图 6.5-3 所示。

图 6.5-3　双酚 A 型聚砜（PSF）结构示意图

聚砜为透明而略带琥珀色的线形热塑性工程塑料，粉状的 PSF 由于其疏松结构而成为白色。其相对密度为 1.24，吸水率（24 h）0.22%，成形收缩率 0.7%，熔融温度 190℃，玻璃化温度 150℃，脆化温度约 100℃，长期使用温度 100 ~ 150℃，热变形温度 174℃（1.82 MPa），马丁耐热温度 156℃，燃烧性属自燃。聚砜有优良的电性能，即使在水和湿气中或在 190℃的高温下，仍保持高的介电性能。聚砜耐化学药品性优良，除了强极性溶剂、浓硫酸、浓硝酸外，对一般的酸、碱、盐、醇、脂肪烃等化学试剂稳定。它溶于氯代烃如二氯甲烷、二氯乙烷及芳烃等；在酮类和酯类中，发生溶胀、部分溶解，可溶于二甲基亚砜（DMSO）、二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基乙酰胺（DMAC）、N - 甲基吡咯烷酮（NMP）等极性溶剂。聚砜的缺点是耐候性、耐紫外线性较差，在 268 nm 有很强的紫外吸收峰；耐有机溶剂性也不太好；不宜在沸水中长期使用。聚砜力学性能优良，尺寸稳定，具有突出的抗蠕变性，抗张强度为 58 ~ 83 MPa。

此外，双酚 A 型聚砜经过磺化反应可使其主链的苯环上带有磺酸基团，增加亲水性，在血液净化应用时提高血液相容性。

3.1.2　制备和改性

制备方法：先将双酚 A 与 NaOH 或 KOH 水溶液反应制备成双酚 A 钠盐或双酚 A 型钾盐；再使其与 4，4 - 二氯二



苯砜或在二甲基亚砜溶剂中，于130～160℃温度下进行缩聚。此缩聚反应速率很快，为控制分子量，需加少量链终止剂（酚钠或氯甲烷）。当反应体系的物料黏度达0.45～0.65 Pa·S时立即终止反应，物料经粉碎，于热水中煮沸。抽提出二甲亚砜溶剂、过量的碱和生成的盐类等杂质，再经煮沸和热水洗涤、烘干、造粒即得产品。此外，也有一些改进的合成工艺报道。

聚砜材料的改性，可以经过磺化反应使其主链的苯环上带有磺酸基团，该反应是在高氯酸和浓硫酸等强酸条件下进行的。

聚砜膜的制备一般采用相转换法：将聚砜溶解于良溶剂中，当该高分子溶液遇非溶剂时，即发生相分离，其中高分子溶液浓相成膜。纺制中空纤维膜也是采用类似的方法：高分子溶液通过具有两个同心圆的外圆，而非溶剂经过内圆，得到的初生纤维再进入凝固浴槽，得到中空纤维膜。纺制中空纤维膜时可采用干－湿法或湿法纺丝工艺。

对聚砜膜的改性研究有很多报道，主要分为六大类：①共混磷脂类化合物（如MPC），聚乙烯吡咯烷酮（PVP），聚乙二醇（PEG），或其他亲水性聚合物如聚氧化乙烯（PEO）类，以及生物活性分子如DNA；②通过紫外照射或等离子体技术表面接枝聚乙二醇（PEG）；③通过单体的接枝共聚合；④接枝亲水性小分子；⑤接枝具有活性的小分子单体，再共价接枝聚合物或生物活性大分子；⑥表面涂层亲水性高分子。

3.1.3 用途

聚砜被广泛用于制备超滤膜、复合膜的支撑层和微孔滤膜。目前，在超滤和微滤用膜材料中，聚砜膜材料占有相当大的比例。另外，聚砜膜也可以制备纳滤膜，以及用作电渗析和离子交换膜。

此外，双酚A型聚砜经过磺化反应可使其主链的苯环上带有磺酸基团，从而可得到荷电膜，也可制得小孔径的耐酸碱的超滤膜。

1）荷正电聚砜纳滤膜的制备　膜材料，聚砜；催化剂，氯甲醚和氯化锌；季铵化试剂，三乙胺；溶剂，二甲基甲酰胺（DMF）；溶胀剂，硝酸锂；制膜方法，用氯甲醚和氯化锌为催化剂，三乙胺为季铵化试剂对聚砜季铵化，然后用二甲基甲酰胺为溶剂、硝酸锂为溶胀剂制备荷正电纳滤膜。

2）聚砜类纳滤膜的研制　基膜，聚砜膜；试剂和材料，多元胺，多元酰氯，环己烷，二甲基甲酰胺；制备方法，界面聚合法；制备工艺，在聚砜基膜上利用界面聚合法制备复合型纳滤膜。

① 微孔基膜的制备。用L－S相转化法制备聚砜微孔基膜。

② 复合层的制备。制备复合层是根据P.W.M提出的界面聚合原理，使多元胺和多元酰氯在基膜表面反应成膜，最后经高温及其他方法处理即得界面复合型纳滤膜。由此法制得的膜由两层结构组成：上层是较薄且致密的聚酰胺表层；下层是多孔的聚砜支撑层，从上到下具有非对称结构。

3）聚砜改性膜的制备　膜材料，聚砜；试剂，发烟硫酸，盐酸，异丙醇，戊烷；制备方法，将制备的聚砜膜用45 mol/L发烟硫酸磺化，然后在10 mol/L盐酸中冷浸，用水漂洗后再浸入异丙醇、戊烷的混合液中1 h，最后浸入戊烷中4 h，即得磺化度15%～50%的聚砜改性膜。

聚砜膜血液透析器的性能参数见表6.5-7。

表6.5-7　聚砜（PSF）膜透析器的性能参数

型号	膜	超滤系数 Kuf /mL·mmHg^{-1}·h^{-1}	血室容积 /mL	有效面积 /m^2	消毒方法	清除率（Q_B＝200 mL/min）			
						尿素	肌肝	磷酸盐	V_{B12}
Fresenius									
Hemoflow F40	PSF	20	44	0.7		65	140	138	75
Hemoflow F60	PSF	40	83	1.25		185	172	170	118
Fresenius（ContL）									
F3	PSF	1.7	30	0.35	ETO	125	95	50	20
F6	PSF	5.5	83	1.2	ETO	183	162	130	56
F40	PSF	20	44	0.65	ETO	165	140	138	75
F60	PSF	40	83	1.2	ETO	185	172	170	118
F80	PSF（40）	60	120	1.8	ETO	192	180	177	136

3.2 聚醚砜（PES）

3.2.1 结构与性能

PES的化学结构如图6.5-4所示。

图6.5-4　聚醚砜（PES）结构示意图

在聚醚砜大分子结构中只有—SO_2—、醚键和苯环骨架，没有—C—C—链，也不含有刚性极大的联苯结构，因此，它的耐热性和加工性能均较好，可在180～200℃环境下长期使用。耐老化性能也优异，在180℃使用寿命可达20年，高温下抗蠕变性能极好。制品一般透明（但相分离法制备的膜为白色，是由于多孔性的原因），尺寸稳定，耐燃性好，即使燃烧也不发烟。耐化学药品性和稳定性优良，稳定性类似于聚砜，除了浓硫酸、浓硝酸、强极性溶剂外，不受一般化学试剂侵蚀，如对一般酸、油脂、脂肪烃、醇类等稳定。耐蒸汽和过热水（150～160℃）性能好，PES膜可在140℃下连续使用，可经多次蒸汽消毒。与聚砜一样耐紫外线性能较差，在268 nm左右有很强的紫外吸收峰。密度为1.37 g/cm^3，抗拉强度为85 MPa，玻璃化转变温度为225℃。

在聚醚砜中引入磺酸根基团可制得磺化聚醚砜（SPES），可改善材料的亲水性，其结构式见图6.5-5：

图 6.5-5　磺化聚醚砜（SPES）结构

3.2.2　制备和改性

聚醚砜的合成方法较多，已工业化的或可能工业化的方法主要有以下两种。

1）脱氯化氢法　4,4′-双磺酰氯二苯醚在无水三氯化铁催化下，在硝基苯溶液中，通过傅氏反应与二苯醚缩合形成。此法一般采用溶液缩聚，所用的溶剂有硝基苯、环丁砜、多氯联苯等；也有采用二苯醚酰氯自缩聚的。

2）脱盐法　又分为单酚脱盐法和双酚脱盐法。单酚脱盐法是将 4-氯-4′-羟甲盐二苯砜于 260～280℃真空下熔融缩聚或以环丁砜为溶剂于 235℃下进行溶液缩聚。双酚脱盐法是用4,4′-二羟钾盐二苯砜与4,4′-二氯二苯砜于 220℃以环丁砜为溶剂进行溶液缩聚，或将上述两单体加入反应釜中于 260～280℃在真空下进行熔融缩聚。

聚醚砜材料的改性，膜的制备方法和对膜的改性类似聚砜，一般二者所用的方法是通用的。

3.2.3　用途

聚醚砜和聚砜的用途类似。同样用于制备超滤膜及用于复合膜的支撑层，用于制备微孔滤膜和纳滤膜。经过磺化的聚醚砜，也可制备荷电膜和小孔径耐酸碱的超滤膜。

聚醚砜（PES）和聚砜（PSF）相比较，由于其耐热、耐酸碱稳定性和亲水性能都优越，因此 PES 的应用前景更加广阔，效果更好，尤其在血液净化领域作为血液透析膜和血液滤过膜，血液相容性更优异，效果更好。但是聚醚砜（PES）的价格要高于聚砜（PSF）。

3.3　非双酚 A 型聚芳砜（PAS）

3.3.1　结构与性能

PAS 的化学结构如图 6.5-6 所示。

图 6.5-6　非双酚 A 型聚芳砜结构

聚芳砜（PAS）比聚砜具有更好的耐高温性能，并且有突出的抗热氧化稳定性，其使用温度可达 260℃。聚芳砜的力学性能非常好，抗冲击强度也很高。聚芳砜能耐酸碱，但由于砜基和醚键的存在，也能溶解于二甲基甲酰胺、丁内酯、*N*-甲基吡咯烷酮（NMP）等强极性溶剂中。聚芳砜亲水性好，具有吸湿性，所以加工前必须经过干燥处理。

3.3.2　制备和用途

聚芳砜是以4,4′-二苯醚磺酰氯和联苯为原料，在氯化铁存在的情况下，于溶剂硝基苯中进行溶液共聚合而得到。

该膜材料目前主要应用在纳滤膜中，在微滤膜中也有广泛的应用前景。

4　聚酰胺类膜

4.1　脂肪族聚酰胺

聚酰胺即通常所说的尼龙（nylon）。聚酰胺类聚合物分子主链上都含有酰氨基团 $-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ ，该类聚合物可由二元酸和二元胺缩聚而得，也可由内酰胺自聚制备。尼龙最先发展为最重要的合成纤维，之后再发展为重要的工程塑料，产量居于首位，约占工程塑料的 1/3。

4.1.1　结构与性能

聚己内酰胺，即尼龙 6，其分子结构和尼龙 66 的分子结构分别如下：

$$\left[NH(CH_2)_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]_n \qquad \left[CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH\right]_n$$

尼龙6(PA-6)　　　　尼龙66(PA-66)

聚酰胺分子由两部分组成：酰胺部分—NH—CO—具有极性，能与水分子形成氢键，为亲水基团；另一部分为—$(CH_2)_x$—，亚甲基链的存在赋予了聚酰胺疏水的性质。其亲水性的大小与其分子中的这两种基团相关。

聚酰胺类材料及其制备成的膜材料亲水、耐碱、不耐酸，在酮、酚、醚及高分子量的醇中不易被侵蚀。可以制备成不同孔径大小的膜。

聚酰胺类材料具有高强度，高熔点，对化学试剂（除强酸外）稳定的特点。它具有溶解性、吸水及染色性差的特点，本身无臭、无味、无毒，不会霉烂。可溶解于浓硫酸、甲酸和酚类中。聚酰胺类材料对氯极端敏感，最高允许浓度为 0.1 mg/L，因此在膜应用中要注意对氯的预处理。

尼龙是结晶性聚合物，酰氨基团之间存在牢固的氢键，因而具有良好的力学性能。尼龙有吸湿性，随着吸水量的增加，它的屈服强度下降，屈服伸长率增大。另外它具有优良的耐摩擦性和耐磨耗性，其摩擦系数为 0.1～0.3。尼龙具有一定的耐热性，密度为 1.05～1.10 g/cm³。其使用温度为 -40～100℃，具有良好的阻燃性、耐油和耐溶剂性能。

另外，尼龙 66 的物理特性：密度 1.14 g/cm³，熔点 253℃，白色固体，不溶于一般有机溶剂，仅溶于间甲苯酚等，机械强度和硬度很高，刚性很大。

4.1.2　品种

聚酰胺类的主要品种包括尼龙 6，尼龙 66、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 1010 等，其中尼龙 6 即聚己内酰胺，分子量为 2 万～3 万。

4.1.3　制备和改性

制备尼龙的单体可为 ε-氨基乙酸，亦可为己内酰胺；聚合方法有间歇式、连续式和固相法等。

尼龙 66 一般采用己二酸和己二胺制成尼龙 66 盐后，再进一步缩聚而得；聚合度约为 200。其具体方法如下式(6.5-4)：

$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH \rightarrow {}^{+}H_3N(CH_2)_6NH_3{}^{+}\ {}^{-}OOC(CH_2)_4COO^{-} \tag{6.5-4}$$

己二胺与己二酸分别溶在乙醇中，于 60℃下将己二胺醇溶液滴入己二酸溶液中搅拌使之中和成盐，pH 值控制在 6.7～7 时进行冷却、结晶、离心、过滤得尼龙 66 盐；也可用水作为溶剂，但要求原料纯度高。

以间歇法缩聚为例：将 66 盐及分子量调节剂和稳定剂等加入高压釜，反应系统的空气用高纯氮排除；缩聚的开始阶段在密闭情况下加热，并要求在 3 h 内使温度达 260～265℃，这时釜内压力为 16～17 个标准大气压；此后排除釜内蒸汽，使压力保持恒定，并继续升温到 270～275℃，此时反应物的熔点和分子量都有增加，己二胺也趋于稳定后，使温度稳定在 270～275℃；在 1 h 内将反应压力均衡地降至常压，然后抽真空除去水分以提高分子量，时间约 3～4 h。

尼龙 610 是己二胺和癸二酸缩聚而成。尼龙 612 是由己二胺和十二碳二酸缩聚而成。

4.1.4 用途

此类材料做成的膜可用于酮、酚、醛及高分子量醇类的过滤。

由 PA-6 或 PA-66 制备的织布（府绸）和不织布（无纺布）用于反渗透膜和气体分离复合膜的支撑底布，超细尼龙纤维的不织布也可直接用于微滤。

4.2 聚砜酰胺（PSA）

4.2.1 结构与性能

PSA 的化学结构如图 6.5-7 所示。

$$\left[-NH-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-CO-(CH_2)_4-CO-\right]_n$$

图 6.5-7 聚砜酰胺的结构

聚砜酰胺（PSA）的密度为 1.2～1.3 g/cm^3，具有优良的耐热、耐酸碱和抗氧化性。其结构中的砜基为材料提供了良好的抗氧化性；酰氨基团则增加了分子链之间的作用力，使其力学性能得到提高，因而它兼具了聚砜和聚酰胺两者的特性。PSA 可溶于二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基乙酰胺（DMAC）、*N*-甲基吡咯烷酮（NMP）等溶剂。

由于在 PSA 主链结构中含有苯环和砜基，因此也可以将其归为聚砜类材料。其他常用的聚砜类材料见前一节。

4.2.2 制备和用途

PSA 可由4,4′-二氨基二苯砜与己二酸通过高温缩聚制得，也可与己二酰氯通过低温缩聚制备。

该膜材料目前主要在超滤膜中应用，在纳滤和微滤中也有广泛的应用前景。

4.3 芳香族聚酰胺

4.3.1 结构与性能

一般结构式如图 6.5-8 所示：

$$\left[-NH-C_6H_4-NH-CO-C_6H_4-CO-\right]_n$$

图 6.5-8 芳香族聚酰胺的结构

芳香族聚酰胺由于主链结构中带有芳香族苯环，因此该材料具有优良的物化稳定性，耐强碱，耐油脂，耐有机溶剂，机械强度极好，抗拉强度可达 120 MPa，吸湿性低，耐高温，耐日光性能优良，但耐酸性和耐氯性较差，溶解性能也不好，一般只溶于硫酸，所以不能用溶液制膜，而用熔融纺丝的方法制备。

尼龙 6、尼龙 66 和尼龙 610 不需要润湿剂促进即可润湿，但芳香族聚酰胺不具备这种性能。同样，芳香族聚酰胺和聚砜酰胺的亲水性随分子中—NH—CO—基团比例的增加而增强。

4.3.2 制备和改性

(1) 材料制备

芳香族聚酰胺通常是用间苯二胺和间苯二酰氯在低温下缩聚而成，其反应如下式（4.5-5）：

$$\left[H_2N-C_6H_4-NH_2\right]_n+\left[ClOC-C_6H_4-ClOC\right]_n \longrightarrow \left[-NH-C_6H_4-NH-CO-C_6H_4-CO-\right]_n \qquad (4.5\text{-}5)$$

(2) 改性

由于芳香族聚酰胺的溶解性能不好，为了完善其制膜性能，有人详尽研究了芳香聚酰胺与卤化物之间的化学作用，提出了聚合物的卤素取代模式，同时指出聚合物分子间的氢键将会由于卤化而变弱，继而导致聚合物链的变形。另外，为提高芳香族聚酰胺的耐氯性能，也有研究防止氯侵蚀的 3 种芳香族聚酰胺分子结构的报道，如下所示。

1）用—CH_3 代替—NHCO 中的 H

$$\left[-N(CH_3)-C_6H_4-N(CH_3)-CO-C_6H_4-CO-\right]_n$$

2）用—CH_3 取代芳香二胺苯环中的邻位 H

$$\left[-NH-C_6H_3(CH_3)-NH-CO-C_6H_4-CO-\right]_n$$

3）引入一个消电子作用的官能团以阻止邻位取代；如

$$\left[-NH-C_6H_4-CO-N(CH_3)-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-N(CH_3)-\right]_n$$

4.3.3 用途

芳香族聚酰胺可制备成中空纤维膜，是第二代反渗透膜材料。由该材料制备的膜在海水淡化和苦咸水脱盐领域较常见。由于其良好的耐有机溶剂性，还可用于有机小分子物质的分离、回收，如酚类和醇类的分离和回收。

交联芳香族聚酰胺也是制作反渗透膜的材料，缺点是不耐氯。

5 聚烯烃类膜

聚烯烃主要包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚丁烯，其中比较常见和重要的是聚乙烯和聚丙烯，产量最大的是聚乙烯，但在膜研究领域应用较多是聚丙烯。

5.1 聚乙烯（PE）

聚乙烯是一种很常见的通用塑料，由于价格低的优势，在膜技术领域也有很广阔的应用前景。

5.1.1 结构与性能

PE 的分子结构

PE 的分子结构： $-\!\left[CH_2-CH_2\right]_n-$

聚乙烯为白色蜡状半透明材料，柔而韧，比水轻，无毒，具有优异的介电性能，其透明度随结晶度增加而下降，聚乙烯的玻璃化温度约为 125℃，线形高密度聚乙烯的熔点范围为 132～135℃。支化低密度聚乙烯熔点较低（112℃），且范围较宽。

常温下聚乙烯不溶于任何已知的溶剂中，在矿物油、凡士林、植物油、脂肪等溶剂中熔胀，并使其物性产生永久性局部变化；但在 70℃以上可少量溶解于甲苯、乙酸戊酯、三氯乙烯、松节油、氯代烃、石油醚及石蜡中。

聚乙烯具有优异的化学稳定性，室温下能耐酸和碱。但容易受光氧化、热氧化和臭氧分解。在紫外线照射下还可发生光降解。

聚乙烯还具有优异的力学性能，其结晶部分赋予聚乙烯较高的强度，非结晶部分赋予其良好的柔性和弹性。

5.1.2 品种、制备及用途

聚乙烯包括低密度聚乙烯（LDPE）和高密度聚乙烯（HDPE）。



聚乙烯的制备方法：乙烯的聚合有4种方法，即高压聚合法（ICI）、中压法（菲利浦法）、低压法（齐格勒法）和辐射聚合法。具体方法可参见文献。

低密度聚乙烯（LDPE），可用于拉伸法或热致相法制备超滤膜，也可用于超滤膜的低档支撑材料。高密度聚乙烯（HDPE），将粉末状颗粒直接压制的多孔管材或板材可用作分离膜的支撑材料，而在接近熔点温度烧结可制得微滤滤板和滤芯。

5.2 聚丙烯（PP）

5.2.1 结构与性能

PP的分子结构：

$$-\!\!\left[CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \right]_n\!\!-$$

聚丙烯为白色蜡状材料，外观与聚乙烯相近，但密度要小，透明度大，分子量一般为10万到20万。软化点在165℃左右，脆化点在-10～-20℃之间，具有优异的介电性能。溶解性能和聚乙烯相近。其缺点是不耐老化，低温脆性大。

聚丙烯是结晶聚合物，结晶度在70%以上。力学强度与分子量和结晶结构均有关，大的球晶使硬度提高而柔性下降。

聚丙烯的分子结构根据其侧链甲基的空间排列有3种不同的形式，分别为全同立构型（等规聚合物）、间同立构型（间规聚合物）和无规立构型（无规聚合物）。聚丙烯的性质与其立体规整结构有很大的关系，因此了解等规体的比例是很重要的。由于软化温度较高，化学稳定性好且力学性能优良，因此聚丙烯是拉伸法制备膜的优先膜材料。

聚丙烯膜多为拉伸式制备的平板膜和中空纤维式膜。该类材料具有较好的化学稳定性，耐酸、碱和各种有机溶剂。

5.2.2 制备、品种和用途

聚丙烯（PP）是目前发展最快的塑料品种，其产量仅次于聚乙烯。目前生产的聚丙烯有95%为等规PP，而无规PP是生产等规PP的副产品。

聚丙烯的制备均采用齐格勒-纳塔催化剂，工艺一般是以Al $(C_2H_5)_3$ + $TiCl_4$ 体系在烷烃（汽油）中的浆状液为催化剂，在压力为1.3 MPa、温度为100℃的条件下按离子聚合反应制备。间规PP的制备方法，则是采用特殊的齐格勒-纳塔催化剂，在78℃的低温条件下聚合而成。

工业生产PP主要采用的有溶液法、溶剂法（或称浆液法）、液相本体法、气相本体法四种。

1）溶液法　丙烯在金属锂、氢化锂铝和四氯化钛催化剂存在下，于惰性溶剂中进行聚合，聚合温度160～175℃，聚合压力2.74～8.11 MPa（27～80 atm）。含有聚合物的溶液经闪蒸、浓缩，除去溶解的丙烯和部分溶剂，然后过滤，同时加热除去催化剂残渣。滤液经冷却析出等规聚合物。经分离得到固体聚合物，再经萃取、离心分离、洗涤和干燥，得到聚合物产品。

2）溶剂法　一般采用己烷或庚烷为溶剂，三氯化钛和烷基铝为催化剂，使用精制丙烯（>99.5%）在50～80℃和0.294～0.98 MPa压力下进行聚合。聚合物浆液经闪蒸，除去未反应单体，再经醇洗、中和、水洗，脱除催化剂残渣。然后，经离心分离、干燥、挤出造粒得到聚丙烯产品。

3）气相本体法　原料丙烯以气态在搅拌床或硫化床反应器中进行聚合。聚合温度70～75℃，压力为2.45～2.94 MPa。

4）液相本体法　在催化剂（和溶剂法相同）存在下，丙烯在液态下聚合。

聚丙烯膜一般采用拉伸法制备。商品膜可为平板式和中空纤维式，具有多种孔径，可以在0.1～70 μm之间。目前发展的商品膜，由于采用拉伸法制备，其孔径不太均匀。经亲水处理后可用来过滤水溶液。这种膜对气体、蒸汽有很高的渗透能力，经溶胀后对液体也有很好的渗透性。

PP可用于卷式反渗透膜和气体分离膜组件间隔层材料，也可用于制备微滤膜或复合气体分离膜的底膜。

PP也可用作电渗析和离子交换膜。

在血液净化中聚丙烯可以制备血浆分离膜或人工肺用气体交换膜。

另外，聚4-甲基-1-戊烯（PMP）膜的气体透过速率高（仅次于硅橡胶），选择性好（远高于硅橡胶），故主要用于制备氮氧气体分离膜材料。

6 乙烯类聚合物膜

6.1 聚丙烯腈（PAN）

聚丙烯腈最主要的应用领域是纤维工业，在化纤工业是为替代羊毛而发展起来的。其产量居于合成纤维的第三位，俗成“腈纶”。在膜领域主要是用于超滤膜材料，仅次于醋酸纤维素类和聚砜类膜材料。

6.1.1 结构与性能

PAN的分子结构：

$$-\!\!\left[CH_2 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \right]_n\!\!-$$

聚丙烯腈作为产品一般为共聚物，因生产所用共聚物组成不同、溶剂路线等不同其性质有较大的差别。密度一般为1.16～1.18 g/cm³，在150℃热处理时，力学性能变化不大，具有优良的耐光和耐气候性，抗拉强度为55～62 MPa，玻璃化转变温度为95℃。聚丙烯腈不溶于醇、醚、酯、酮及油类等常用溶剂，但耐碱性稍差，用稀碱处理会变黄，用浓碱处理会遭破坏，可溶于二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基乙酰胺（DMAC）、失水苹果酸酐等极性溶剂中，耐非极性有机溶剂性能良好。

6.1.2 制备、改性和用途

制备方法按聚合方式分为一步法（即溶液聚合、均相聚合）和两步法（即水相聚合、非均相聚合）。

聚丙烯腈纤维的一步法工艺：将90%左右丙烯腈（第一单体）、7%～9%丙烯酸甲酯（第二单体）、1%～3%衣康酸或甲基丙烯磺酸钠（第三单体），以偶氮二异丁腈为引发剂、异丙醇为分子量调节剂，在硫氰酸钠溶剂（44%～45%）中，于85℃左右进行自由基聚合。由聚合釜出来的原液约有45%的单体未经聚合，需通过脱单体塔进行真空脱单体，使单体含量小于0.3%。单体丙烯腈主要从丙烯胺氧化制得。这是目前国内生产聚丙烯腈较常用的方法。

值得注意的是作为纤维使用的聚丙烯腈为了改善纤维的手感、弹性、染色性等，需要在聚合时加入非离子型第二单体和离子型第三单体，这些单体有丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯、丙烯磺酸钠和苯乙烯磺酸钠等。虽然这些单体的引入对制膜无特殊影响，但要根据原料对铸膜液配方作适当调整。

聚丙烯腈平板型超滤膜制备示例如下。

聚丙烯腈（丙烯腈-乙酸乙酯-乙烯吡啶共聚物）质量分数14%～16%；溶剂为二甲基甲酰胺（DMF）或二甲基乙酰胺（DMAC），其质量分数74%～81%；添加剂为聚乙二醇（PEG600或PEG1500），质量分数5%～10%。

上述制膜液刮膜，并在25℃蒸发2～10 s，在温度为15～25℃的凝固浴中凝胶固化，可制备纯水透过率为20～



30 mL/（cm^2·h），对牛血清白蛋白截留率为5%的超滤膜，该种类型的膜适合于制备血液净化中的血液滤过膜。

聚丙烯腈作为膜材料是仅次于醋酸纤维素和聚砜的微滤膜和超滤膜材料，也用作渗透汽化复合膜的底膜。在血液净化中常制备血液滤过膜。

6.2 聚乙烯醇（PVA）

6.2.1 结构与性能

PVA的分子结构：

$$-\!\!\left[CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \right]_n\!\!-$$

聚乙烯醇（PVA）由于其结构中含有大量的羟基，因而有很强的亲水性。由于聚乙烯醇是一种水溶性聚合物，应用于超滤膜需进行缩醛化反应或制成复合膜。

6.2.2 制备、改性和用途

聚乙烯醇缩丁醛，是为降低其水溶性，将聚乙烯醇与丁醛缩聚而制备。由于聚乙烯醇缩丁醛带有较长的侧链，柔软性能好，容易制备成膜，在反渗透膜材料中应用广泛。

由于PVA是水溶性的，故它被用以制备反渗透复合膜的保护层，增加亲水性，降低膜污染。以二元酸等交联的PVA则用于制备渗透汽化膜。

6.3 聚氯乙烯（PVC）

聚氯乙烯是比较常见的材料。它是氯乙烯的均聚物，是仅次于聚乙烯的第二大吨位塑料品种。

6.3.1 结构与性能

PVC的分子结构：

$$-\!\!\left[CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \right]_n\!\!-$$

PVC为无定形聚合物，结晶度一般小于5%。PVC无定形粉末，粒径60～250 μm，密度为1.35～1.46 g/cm^3，表观密度0.4～0.6 g/cm^3。工业品是白色或浅黄色粉末，密度1.4 g/cm^3，折射率1.544。

PVC不溶于水、酒精、汽油，在醚、酮、氯化脂肪烃和芳香烃中能溶胀和溶解。可溶于卤代烃、二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基乙酰胺（DMAC）、*N*－甲基吡咯烷酮（NMP）等极性溶剂中。在常温下可耐任何浓度的盐酸、90%以下的硫酸、50%～60%的硝酸及20%以下的烧碱溶液，对盐类相当稳定。没有明显的熔点，在80～85℃开始软化，玻璃化转变温度为84℃，130℃左右变为黏弹态，160～180℃开始转变为黏流态。对光和热的稳定性差，在100℃以上或经长时间阳光暴晒就会分解而产生氯化氢，并进一步自动催化分解。

PVC属于热塑性树脂、合成树脂，具有价格低廉、难燃、生产工艺成熟、耐微生物侵蚀、耐酸碱、化学稳定性好、电绝缘性能较好和机械强度较高等优点。与其他通用热塑性塑料相比具有较高的机械强度。室温下的硬度和刚性优于聚乙烯，抗拉强度为35～52 MPa。由于带有氯原子使其比其他通用树脂更具阻燃性、难燃，具有自熄性。缺点是热稳定性较差、受热易引起不同程度的降解。

6.3.2 制备、改性和用途

制备方法主要有三种，分别如下。

1）乙炔法　乙炔与氯化氢混合，以氯化汞为催化剂，在温度为170～190℃下进行反应，反应气体经水洗、碱洗、加压精制得纯度为99.9%以上的氯乙烯单体。聚合工艺采用悬浮聚合法，在聚合釜中加入氯乙烯单体100份、水130～200份、悬浮剂（聚乙烯醇、羟丙基甲基纤维素、明胶等）0.05～0.5份、油溶性引发剂（过氧化二碳酸二环己酯、偶氮二异丁腈等）0.01～0.5份，以及少量其他助剂，在搅拌和一定温度（45～65℃）下使氯乙烯聚合。待转化率达80%～90%时停止聚合反应，回收未聚合的氯乙烯。聚合物浆料经汽提脱除残留氯乙烯，再经离心脱水、干燥即得产品。

2）乙烯氧氯化法　乙烯与氯气以三氯化铁为催化剂，在液相中反应生成二氯乙烷，乙烯、氯化氢、空气在氧氯化反应器中，有催化剂存在下反应生成二氯乙烷；这两部分二氯乙烷经精制后，于500℃、（21～26）×10^5 Pa压力下，在管式炉内裂解生成氯乙烯和氯化氢，氯化氢返回氧氯化反应器与乙烯进行氧氯化反应。氯乙烯经精制后作聚氯乙烯的原料。

3）炔烯联合法　由石油烃裂解同时制取乙烯和乙炔。将乙烯与氯气反应生成二氯乙烷，然后裂解得到氯乙烯及氯化氢，将这两部分氯化氢与原料乙炔反应生成氯乙烯。

为适应各种用途，以氯乙烯为主体的共聚物大量出现，PVC与其他聚合物共混的“塑料合金”也发展很快，这都为扩大PVC的应用领域奠定了基础。树脂的生产技术以悬浮法为主，其产量占总产量的90%以上，并且已掌握了生产疏松树脂和符合卫生级要求的无毒树脂工艺。用于膜材料的聚氯乙烯一般是采用悬浮聚合方法制备。

PVC用于制备低档微滤膜材料。近年来，PVC在超滤膜方面的研究越来越多，而主要是集中在PVC膜材料的改性方面，PVC也可用作电渗析和离子交换膜。聚偏氯乙烯（PVDC）主要用于制作阻透气材料或复合膜材料。

聚氯乙烯超滤膜示例如下。

铸膜液：聚氯乙烯为8%～15%（质量分数）；二甲基甲酰胺（DMF，溶剂）为75%～85%（质量分数），添加剂3%～10%（质量分数）。

制备及性能：铸膜液及其成膜温度为25℃，蒸发时间5～10 s，凝胶时间900 s；制成的膜需在水中漂洗12 h以上洗去溶剂。对于上述配方，不同分子量的聚氯乙烯在二甲基甲酰胺中能制出不同黏度的溶液，因此对制膜液的起始浓度造成了影响。通过相分离法即可做出平板超滤膜，也可做出管状超滤膜和中空纤维膜。高浓度铸膜液制成的膜的机械强度好，膜的多孔性随着铸膜液中聚合物浓度及分子量的增大而减小。随着膜厚的增加，透水量随之呈线性下降趋势；截留率随所用的PVC的分子量增大而增大。无论铸膜液的浓度或PVC的种类如何，最理想的PVC膜的厚度为0.2～0.25 mm。

聚偏氯乙烯超滤膜示例如下。

铸膜液配方：聚偏氯乙烯为18%（质量分数）；二甲基乙酰胺（DMAC，溶剂）为78%（质量分数）；聚乙烯吡咯烷酮（PVP，添加剂）为4%（质量分数）。

制备及性能：将聚偏氯乙烯溶于二甲基乙酰胺，配成铸膜液，加入添加剂，均匀搅拌，放置2～3天熟化；然后在温度23.5℃、湿度63%下，用L－S相转化法在玻璃上流延成膜；挥发一定时间后，放入凝固液中（水），待膜自动剥落后，将膜用水漂洗，再冷浸24 h。膜水通量可达47 mL/（cm^2·h），截留率（BSA溶液）可达98%。

另外，乙烯－乙烯醇共聚物（EVAL）是将乙烯与乙烯醇共聚得到，乙烯醇改善了乙烯的亲水性，该膜主要是应用在血液净化膜材料，日本有该方面的血浆分离膜材料产品。

7 其他高分子功能膜材料

7.1 聚酰亚胺（PI）

聚酰亚胺是一类环链化合物，是由芳香族或脂肪环族四酸二酐和二元胺经缩聚得到的芳杂环高聚物，其最早是由Bogert和Renshaw在1906年合成的。



早在20世纪50年代末就出现了芳香族聚酰亚胺，美国杜邦公司在1962年研制出聚均苯四甲酰亚胺薄膜制品（Kapton），1964年生产出聚均苯四甲酰亚胺膜塑料；1965年后相继出现了各种PI制成的制品，如薄膜、塑料制品、涂料、层压板、漆布、黏合剂、涂料和纤维浸渍料等，但最主要的产品是用作电绝缘材料的薄膜。

7.1.1　结构与性能

PI的结构通式：

$$\left[N\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}R\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}N-R' \right]_n$$

对于脂族聚酰亚胺，$R' = -(CH_2)-_m$；对于芳族聚酰亚胺，$R' = Ar$。

从20世纪60年代初人们发现芳族聚酰亚胺有较好化学稳定性、优良力学性能和化学稳定性等许多极其宝贵的特性，随之开始了大规模的开发与研究。

PI及其制品都具有很好的性能，以美国杜邦公司生产的Kapton薄膜来说，在－269～250℃范围内可长期使用，20℃时断裂伸长率为80%，抗拉强度117.6 MPa；它的耐磨性极好，电绝缘性能优良，不溶于任何有机溶剂和油类，稀酸也不起作用，而且还有很好的尺寸稳定性。

聚酰亚胺是一类耐高温、耐溶剂、耐化学品的高强度、高性能材料。作为膜材料同样具有各种优良的性能。制备的PI气体分离膜由于芳香二酐单体结构的不同而对气体分离性能不同，甚至其分离性能相差甚远，而且不同物系所得到的结果差别也很大。

7.1.2　品种

根据聚酰亚胺的结构和制备方法可分为两大类：一类是主链中含有脂肪链的聚酰亚胺；另一类为主链中含有芳族的聚酰亚胺。聚酰亚胺的主要品种有均苯型PI、醚酐型PI、酮酐型PI、聚酰胺－酰亚胺、聚酯－酰亚胺等。

7.1.3　制备和改性

较早用于气体分离的商品聚酰亚胺材料是由二联苯四羧酸二酐（BPDA）和芳香族二胺4，4－二氨基二苯醚（ODA）反应制备的一种高效氢分离膜材质。它的制备可分为两步：第一步为溶液缩聚；第 二步为高温亚胺化。

1）溶液缩聚　聚合单体二酐与二胺在强极性溶剂中进行溶液聚合，常温、常压下搅拌反应数小时后生成透明的聚酰胺酸溶液，聚合反应需在氮气保护下进行。常用的溶剂有二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜及*N*－甲基吡咯烷酮等。

2）高温亚胺化　将聚酰胺酸溶液浇铸在玻璃板或其他平面上流延或刮制成膜，将膜内溶剂全部蒸发，可得到均匀的致密膜。若在蒸干溶剂之前放入水等凝固剂则可形成具有多孔支撑层的非对称膜；然后将凝胶化的膜置于200～300℃的高温下进行脱水环化（亚胺化），便生成聚酰亚胺膜。

制备合成聚酰亚胺过程中应该注意的事项如下。

（1）注意合成聚酰胺酸的影响因素

1）配料比　与所有溶液缩聚一样原料配比适当，若考虑溶剂的影响，一般酸酐稍微过量。

2）温度　反应属于低温溶液缩聚，不得超过40℃，一般在20℃左右。

3）加料顺序及加料速度　先将二元胺溶于溶剂中，再逐渐加入酸酐，称为正加料法，此方法所得产物分子量大。反之称为反加料法，产物的分子量小。一般采用正加料法，酸酐的加料速度宜慢、多批、少量。

4）溶剂的影响　采用不同的溶剂，所得产物的分子量也不同。溶剂不仅影响所得产物的分子量，还影响聚酰胺酸的储存稳定性。

5）溶液浓度　浓度太大使溶液黏度大，反应后期加入的酸酐不易参加反应；若太小则易产生环化等副反应，且储存稳定性差。

6）原料的纯度及含水量　原料必须尽可能纯净和干燥，否则影响摩尔比，若酸酐已潮解成酸，则反应能力将大大降低，有时甚至反应几天也不能获得足够分子量的产物。

（2）控制聚酰胺酸的水解

聚酰胺酸是一种淡黄色透明黏稠液体，能成膜、纺丝，但不稳定，容易水解。水解的原因是通过自由存在的—COOH基的作用引起的，可以使溶液严格地与湿气隔绝，但却不能阻止通过局部的亚胺化随时都会产生的微量水。所以，一般储存于干燥和低温（0～4℃）的地方，以缓解水解。

（3）聚酰胺酸脱水环化中应该注意的事项

聚酰胺酸脱水可以采用物理脱水法和化学脱水法两种。物理脱水法是在真空或氮气中加热即可（一般从200℃升温到300℃）。温度高所需要的时间短。化学脱水法是加入醋酐、三乙胺、三甲胺等脱水剂来脱水。采用这种方法制得的膜结构形态同均质膜和复合膜截然不同，它是非对称型的，其实际上是一层聚酰亚胺超薄（＜0.1 μm）致密层固定在聚酰亚胺的多孔支撑体上。

然而，聚酰亚胺材料溶解性能差，且膜的透气性差，因此，近年来国内外主要集中研究对它的化学改性，按照分离体系的要求在分子水平上首先设计其单元结构，通过单体芳香二酐和芳香二胺的合成及聚合反应条件的控制，制备出透气性与选择性俱佳的膜材料。

改性的一种重要的方法是合成含有某些取代基的PI材料，在保持较高气体选择性的同时，大大提高气体渗透速率。例如，含有$-C(CF_3)_2-$基团的PI具有较高的气体渗透速率及气体选择性，特别是对CO_2/CH_4的分离。原因是这种大的取代基团的存在阻碍了分子内部链段的运动，继而增强了骨架链段的硬度，有效地限制了高分子链段的密实堆积，使自由体积增大。

7.1.4　用途

聚酰亚胺薄膜作为电学上的一种良好的耐高温绝缘材料被广泛用于电机、电器、印刷电路及航空航天等领域。

脂肪族二酸聚酰亚胺用于非水溶液超滤膜的制备；全芳香聚酰亚胺（Kapton）是最早商品化的聚酰亚胺膜；含氟聚酰亚胺是处于开发阶段的、具有实用前景的气体膜材料。

20世纪80年代初日本宇部兴产会社和美国杜邦公司分别开发了不同结构的聚酰亚胺中空纤维气体分离膜，展示了聚酰亚胺作为膜材料的广阔前景。国内许多科研机构，如中科院长春应化所、中科院化学所、中科院兰州化学所等在这方面也进行了大量的研究，并取得了可喜的成就。从19世纪80年代中期，PI以其优良的力学性能和热稳定性用于气体分离膜上，特别是在N_2/H_2、N_2/O_2、N_2/CO_2、H_2/CH_4等领域，取得了很好的效果。

7.2　聚碳酸酯

目前工业化并大量使用的只有双酚A型的聚碳酸酯。因此，一般而言聚碳酸酯即为双酚A型的聚碳酸酯，英文名称为polycarbonate，简称为PC。1958年德国Bayer公司首先实现聚碳酸酯工业化生产。

7.2.1　结构与性能

双酚A型的聚碳酸酯（PC）的分子结构：

$$\left[O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}} \right]_n$$



PC的玻璃化温度为145～150℃，脆化温度－100℃，熔融温度220～230℃，最高使用温度是135℃，热变形温度为115～127℃，PC呈透明黄色，刚硬而脆，具有良好的尺寸稳定性、耐蠕变性、耐热性和电绝缘性。

平均分子量约为10 000的聚碳酸酯不能成膜；分子量18 000以上的具有好的机械强度，抗拉强度达61.0～70.0 MPa，伸长率为80%～130%，弹性模量大于2×10^4 MPa，抗剪强度为35.0 MPa，抗弯强度100～110.0 MPa，无缺陷，抗冲击强度在热塑性塑料中较好。

PC不耐碱、胺、酯及芳烃，溶于二氯甲烷、甲酚等溶剂中，耐臭氧和耐空气老化性能好，是紫外光的吸收剂。耐溶剂，高温易水解，耐磨性和耐疲劳性较低。

PC对湿度含量较敏感，吸水量在正常情况下为0.15%，沸水中吸水量为0.58%，因此在制膜时要特别注意物系体系及环境的含水量。

这类膜材料通常制成核径迹膜，孔径特别均匀，膜一般较厚，孔隙率低，一般为百分之十几；膜的通量与其他材质的膜相当，该类材质制成的膜价格较高。

总体来说，聚碳酸酯具有高耐冲击性，同时还具有优良的导电性、尺寸稳定性、低吸水度、很好的抗蠕变性、刚性、透明、耐热性和加工性能。聚碳酸酯的缺点是熔融黏度较大、加工条件比较严格、易应力开裂、对缺口比较敏感等。

7.2.2 品种

聚碳酸酯是分子主链中含有—ORO—CO—基团的线形聚合物。根据R基种类的不同，可分为脂肪族、脂环族和芳香族聚碳酸酯等多种类型。

7.2.3 制备和改性

PC的合成方法有3种：一种是非吡啶光气法；另一种是使用吡啶的光气法；最后一种是酯交换法。目前PC的主要合成方法是光气法。

1）光气法（无吡啶法） 又称溶剂法，所用的单体主要是双酚A的钠盐和光气。该方法是一种界面缩聚的方法，反应可在常温、常压下进行，对设备要求不高，聚合物的分子量较高。缺点是后处理工序比较烦琐。

利用光气法和界面缩聚法首先成功地进行工业生产的高分子化合物就是聚碳酸酯。此法是在搅拌下将光气通入惰性溶剂，与双酚A的氢氧化钠水溶液进行反应；也可以将光气液化溶于溶剂中，再滴加进双酚A的氢氧化钠水溶液进行反应（反应过程中可以加入催化剂）。

由于反应是在界面下进行的，所以强烈的搅拌很有必要，使两相有更多的接触，以加速反应的进行。反应完全后，分层除去水，再用水洗涤除去溶剂，得到聚碳酸酯粉末。工业化制法可参见文献。

整个过程可分成三个阶段：第一个阶段将光气通入双酚A钠盐溶液，生成氯甲酸双酚A酯；第二个阶段氯甲酸酯和羟基进一步生成碳酸酯基，使低聚物逐步转成高聚物；第三个阶段是后处理，用去离子水洗去氯离子（Cl^-），再用沉析溶剂（低级脂肪酸酯、丙酮）在强烈搅拌下将聚碳酸酯呈粉状析出。

2）吡啶光气法 在催化剂、溶剂及除酸剂的存在下，双酚A与光气反应即可生成聚碳酸酯。吡啶是叔胺，它和光气能形成离子加合物，这种加合物与双酚A的反应能力要比碳酸衍生物本身大得多，因此可以加速反应的进行。

生产中，将双酚A溶于无水乙醇中（防止光气水解），在25℃下通入光气；最后用10%HCl洗涤，之后再用石油醚沉淀，得白色产物，于120℃真空干燥。

这种方法的优点是设备简单，缩聚反应为均相反应且在低温下进行；缺点是吡啶味臭，操作人员需要特殊的劳动保护，且吡啶价格高，溶剂及沉淀剂需分离回收，过程较为复杂。

3）酯交换法 酯交换法合成聚碳酸酯，实际上是采用熔融缩聚的方法，在催化剂存在、高温和高真空条件下产生酯交换的缩聚反应。利用双酚A和碳酸二苯酯为原料，经酯交换生成高聚物。其生产过程包括酯交换、缩聚和酸浸中和。由于反应在高温、高真空下进行，对设备的密封要求高，该法产物的分子量不如光气法的高，所用的单体主要是双酚A和碳酸二苯酯。

整个过程也可以分为三步：第一步温度为180～220℃，绝对压力为2.67～4.0 kPa，形成低聚物，其中大约有80%～90%的苯酚被交换出来；第二步将温度升到290～300℃，绝对压力又降至133.3 Pa，生成物的黏度大大增加，缩聚为高分子量聚碳酸酯；第三步用惰性气体把熔融物料排出来，用10%的盐酸浸泡粒料以除去碱性催化剂的碱金属离子，再用去离子水洗至中性，干燥后包装。由于此法产物分子量不高，现在已经很少用此法生产PC。

由于聚碳酸酯的一些缺点，如熔融黏度较大、加工条件比较严格、易应力开裂、对缺口比较敏感等。如何通过共混技术实现PC的改性、赋予其更加优良的综合性能是人们关注的问题。国外在PC的改性方面的报道很多，且已研制出了多种PC合金，如PC/ABM、PC/PBT、PC/PET、PC/PE、PC/PMMA、PC/PA等。随着对PC合成和加工技术的不断研究和技术的进步，人们会逐步找出合理的解决方法，进一步拓宽它的应用领域。

现在世界上生产PC的国家主要有德国、美国、日本等，我国也有生产PC的厂家，但产量不大，生产厂家主要有上海中联化工厂、重庆长风化工厂、天津有机化工厂、常州有机化工厂、杭州塑料一厂等。

7.2.4 用途

聚碳酸酯因具有综合、均衡良好的性能而得以快速发展。作为一种工程塑料它已广泛应用于电子、电器、建筑、运输、通讯、医疗等行业，已经成为产量仅次于尼龙的第二大工程塑料，展现出良好的前景。

聚碳酸酯是一类重要的聚酯类树脂。在膜分离领域，聚碳酸酯（PC）主要用于微滤核孔用膜及富氧膜的制备。在血液净化领域，可以制备成血浆分离膜，用以分离血浆和血细胞。

聚酯类材料及其膜由于强度高，尺寸稳定性好，耐热、耐溶剂和耐化学品的性能好，故广泛用于制备分离膜的支撑增强材料。

涤纶（PET）用以制备气体分离膜、渗透汽化膜、超滤膜、微滤膜等一切卷式膜组件以及平板膜组件、管式膜组件的支撑底材。

聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）在膜工业中应用类似PET。

7.3 聚二甲基硅氧烷（PDMS）

聚二甲基硅氧烷（PDMS）是目前气体分离中，透气性最大、应用最广泛的膜材料之一，美国、日本都已经成功地把它制成富氧膜。聚二甲基硅氧烷是指在硅原子上带有甲基，其CH_3/Si的比值近于2，由硅和氧原子重复交替组成分子主链的有机硅聚合物的总称。

7.3.1 结构与性能

聚二甲基硅氧烷（PDMS）的分子结构的硅原子上带有甲基，其CH_3/Si的比值近于2。因为有机硅的Si—O键键能比C—C键键能高，Si—C键与C—C键的键能差不多，且具有负离子性，所以使得聚二甲基硅氧烷材料耐热、不易燃、耐电弧性，在性能上有许多独特之处。



7.3.2 品种

聚二甲基硅氧烷（PDMS）分为高温固化硅橡胶（HTV）、低温固化硅橡胶（LTV）和室温固化硅橡胶（RTV）。另外，还有聚三甲基硅氧烷（PTMSP）。

7.3.3 制备和改性

聚二甲基硅氧烷是由二甲基硅氧烷的环状四聚体（D4）八甲基环四硅氧烷或环状三聚体（D3）六甲基环三硅氧烷开环聚合制备的，也可由二氯二甲基硅烷直接水解缩聚而得；反应时加六甲基二硅氧烷封端基以调节分子量。纯聚二甲基硅氧烷是线形聚合物，力学性能差，用作膜材料时需要将之交联以提高其力学性能。

聚二甲基硅氧烷的交联改性常用化学交联或辐射交联。化学交联常采用过氧化物，也可在聚合物中加入少量三官能团单体 CH_3SiCl_3 作为交联点。

作为膜材料的聚二甲基硅氧烷是以 $(CH_3)_2SiCl_2$ 为主要原料合成的直链黏滞性聚硅氧烷，它在一定条件下固化形成弹性体。由于键角可在很大范围内变动，使直链聚二甲基硅氧烷的分子链高度卷曲，并有螺旋型结构，分子间的作用力又十分微弱，使聚二甲基硅氧烷膜材料的气体扩散系数值比其他高分子材料大。

聚二甲基硅氧烷的缺点是透气选择性低、超薄化困难。它的扩散系数 Q 值虽高，但因为超薄化困难，透气速率 Q/J 并不高，使其应用受到一定限制。为了克服聚二甲基硅氧烷的这种缺点，需对其进行改性。目前对聚二甲基硅氧烷的改性有侧链改性和主链改性两种：侧链改性是用较大或极性基团取代聚二甲基硅氧烷侧链上的—CH_3；主链改性是通过共聚法在主链—Si—O—上增加较大的基团或用—Si—CH_2—刚性代替—Si—O—柔性主链。侧链改性和主链改性提高了聚合物的玻璃化温度（T_g）和链段堆砌密度。

7.3.4 用途

低温固化硅橡胶（LTV）的 PDMS 用于气体分离膜。硅橡胶还用于聚砜气体分离膜的皮层堵孔处理、渗透汽化膜的制备等。聚砜可以制备气体分离膜，但作为气体分离膜时所制备的不对称膜的皮层很难做到无孔，因此可以用聚二甲基硅氧烷进行堵孔处理。

聚二甲基硅氧烷也被涂敷到多孔超滤底膜上用于氧氮分离，涂层厚度达到 1～5 μm。为进一步减小薄皮层厚度，曾合成了聚二甲基硅氧烷与各种硬段结构（聚砜、聚碳酸酯等）的嵌段共聚物，并采用水上展开法制成超薄膜再与底膜合成，工艺比较复杂，没有大面积应用。

聚三甲基硅氧烷（PTMSP）用于渗透汽化膜的制备，其透气速度比 PDMS 还高 1 个数量级。

7.4 聚苯并咪唑（PBI）

7.4.1 结构与性能

聚苯并咪唑（PBI）的分子结构：

聚苯并咪唑属于芳杂环聚合物，为黄色或棕褐色无定形粉末。PBI 不溶于普通的有机溶剂，微溶于浓硫酸、冰醋酸和甲磺酸，溶于含 LiCl 的二甲亚砜、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺。玻璃化转变温度特别高（480℃），耐高温，耐水解，耐酸碱，耐烧蚀，吸湿性似棉花。

7.4.2 制备和改性

聚苯并咪唑的制备主要采用熔融缩聚法。PBI 由联苯四胺和间苯二甲酸二苯酯在氮气中、270℃下加热 2.5 h，然后在真空中 400℃加热脱水环化制得。

制备步骤举例，先准确称量联苯四胺 107 g 和间苯二甲酸二苯酯 159 g（要求严格的等摩尔比）加入反应器内，在氮气流的保护下，升温到 230℃，保温 1 h，此时会有苯酚逸出；再升温到 270℃，保温 1 h，待目视无苯酚逸出时，人工捣碎 2～3 次，又有苯酚逸出；待苯酚逸完时，迅速停止通氮气，接上真空系统，待稳定残压为 0.04 kPa 时逐步升温到 380℃，保持该温度，并在真空条件下反应 3 h；最后停止抽真空，冷却，出料。

除了熔融法缩聚，用溶液法缩聚也能制得聚苯并咪唑。溶液法缩聚工艺一般是先将四胺或四胺盐酸盐加到多聚酯酸（PPA）中，氮气保护，加热搅拌，使之完全溶解，然后加入二元酸或其衍生物。加热搅拌，于 200℃保温反应 12 h，反应结束后将反应混合物倒入过量的水中沉析出预聚物，再经洗涤、干燥、高温处理环化得目标产物。

改性研究。聚苯并咪唑的改性研究主要是针对它的耐热性。Marvel 与 Mulvaney 一起将硅氧烷单元引入到聚苯并咪唑中；Vogel 和 Marvel 也曾在聚苯并咪唑中引入氯和磷，将苯并咪唑环上的氢用苯基取代，但均未能改善其耐热性。20 世纪 90 年代，RichardW. Thies 等人开发了双酚 A 型聚苯并咪唑，大大改善了加工性，制得了性能优良的气体分离膜和中空纤维膜。

7.4.3 用途

聚苯并咪唑高分子膜材料主要应用于制备反渗透膜。

7.5 聚苯醚（PPO）

7.5.1 结构与性能

聚苯醚（PPO）的分子结构：

聚苯醚（PPO）是一种耐高温的热塑性工程材料，吸水率低（室温下饱和吸水率小于 0.1%），玻璃化转变温度高（T_g 为 210℃），这保证了操作时能在其橡胶态下制膜，有利于预防膜缺陷；高温下耐蠕变性极好，抗拉强度 75～82 MPa，弯曲模量 2.6 GPa；具有优良的耐酸、碱和盐的性能，水解稳定性优异；能溶解于脂肪烃（如氯仿）和芳香烃（如甲苯）等溶剂中；成形收缩率和热膨胀系数小。

7.5.2 制备和改性

聚苯醚（PPO）的制备：先用甲醇和苯酚高温反应制备 2,6－二甲酚单体，然后再采用缩聚的方法合成聚苯醚高分子材料。

具体制备方法：①单体的制备，将甲醇和苯酚以 5∶1 摩尔比加入混合容器中，在预热器中加热至 270℃，再加热至 450～470℃进入装有氧化镁催化剂的反应器，反应温度为 520～540℃。反应后的混合气体经冷凝器冷却后进行气液分离，冷凝液经精馏得到聚合 2,6－二甲酚。②2,6－二甲酚的聚合，将甲苯－乙醇混合溶剂和催化剂氯化亚铜－二甲胺络合物加入带夹套的不锈钢反应釜中，在搅拌下通入氧气或空气，逐步加入 2,6－二甲酚的甲苯溶液进行缩聚反应。控制反应温度在 30℃左右，反应时间为 2 小时。反应完毕，分离液、固相，固体用 3% 硫酸－乙醇溶液洗涤，再经碱洗、水洗、干燥，即得聚苯醚产品。

聚苯醚（PPO）的改性：PPO 的物理、力学性能虽然很好，但由于其熔体流动性差，成形温度高，加工工艺要求



高，制品易产生应力开裂。实际上，世界 PPO 产量中 90% 以上为改性产品，纯 PPO 产品用量很少。

聚苯醚（PPO）的改性可以用 PPO 与聚苯乙烯和弹性体改性剂采用共混的方法制得耐冲击的改性聚苯醚；也可以用接枝共聚法，首先由2,6－二甲酚经氧化偶合生成聚苯醚，再与苯乙烯反应（以铜氨络合物为催化剂）得到化学改性的苯乙烯接枝的聚苯醚。改性后的 PPO 主体流动性得到明显改善，例如，当温度从 290℃上升到 310℃时，其流动性能提高 20%。

7.5.3 用途

聚苯醚（PPO）高分子膜材料主要应用于制备反渗透膜。

PPO 也可用作电渗析和离子交换膜。

7.6 氟化物类

氟化合物类是单体含氟，经聚合得到的均聚物或共聚物。主要包括聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏氟乙烯（PVDF）、聚三氟乙烯（PCTFE，F3）和聚氟乙烯（PVF），其中比较重要的是聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯和聚氟乙烯。

氟碳高聚物是制备离子交换膜的良好基材，其化学稳定性、热稳定性及机械强度都是很突出的。这种类型膜的研制正在蓬勃发展，美、日、德、英等国不断发表研究报告或专利，常用这种膜作为电解槽膜或燃料电池膜；我国在这方面也取得了可喜的成绩。

7.6.1 聚四氟乙烯（PTFE）

（1）结构与性能

聚四氟乙烯（PTFE）的分子结构：

$$\left[\begin{array}{cc} F & F \\ | & | \\ C - & C \\ | & | \\ F & F \end{array}\right]_n$$

聚四氟乙烯（PTFE），又称塑料王。PTFE 的密度为 2.1～2.3 g/cm^3，固体的平均密度为 2.2 g/cm^3，有粒状、粉状两种。PTFE 为蜡状物，外观似 PE（聚乙烯），但相对密度比 PE 高约 1 倍，是塑料中相对密度最大者。折射率为 1.37，紫外线照射后在暗处发出暗紫色的荧光。透气性低于氯乙烯，平衡吸水性低于 0.04%。力学性能优异，弹性模量为 400.0 MPa；回弹性差，断裂伸长率为 50%～400%；抗拉强度为 15.00～30.0 MPa；抗压抗弯强度低，变形 0.1%时约为 10.0 MPa；硬度（肖氏）为 55～70。

PTFE 最突出的特点是耐化学腐蚀性极强，除熔融金属钠和液氟外，能耐其他一切化学药品；在煮沸的王水和氢氟酸中也不起变化，其他一般的强酸、强碱、油脂、有机溶剂对它均无作用，因此被称为塑料王。

PTFE 耐热性好，可在 260℃高温下长期使用，－268℃低温下短期使用；加热至 415℃时，即缓慢分解，分解生成的气体对人体有害。另外，其耐气候性能优良。

用 PTFE 作为材料制成的膜，其憎水性强、耐高温、化学稳定性极好、可耐强酸碱及各种溶剂；适用面广，适用于过滤蒸汽及各种腐蚀性液体。

（2）制备、改性和用途

1）制备　聚四氟乙烯由单体四氟乙烯聚合而成，四氟乙烯的工业生产是采用由二氟二氯甲烷在高温下裂解的方法。四氟乙烯很容易进行自由基聚合，可以采用本体、溶液、悬浮以及乳液 4 种聚合方法。

采用本体聚合法可以制得聚四氟乙烯，因为聚合热很高，可高达 84～105 kJ/mol，所以在反应中难以排除聚合热，故应注意聚合过程中的散热和控制反应速率。

溶液聚合时使用含氟类化合物作溶剂，也可用 CH_3OH 或 CCl_3F 作为溶剂，用油溶性引发剂引发反应。工业上采用乳液聚合法进行生产，用双丁二酸过氧化物作引发剂，在 55～70℃、低压下进行反应。单体浓度较低，乳化剂使用较特殊的化合物所制备聚四氟乙烯高分子洗涤干燥后，可得到树脂分散体。

聚四氟乙烯常采用模塑成形、挤出成形或涂覆成形这三种加工成形方法，还可以根据需要采用不同物理状态的树脂或半制品进行压延、液压以及推压等加工方法。聚四氟乙烯粉状树脂为白色、无臭、无味、无毒的粉状物，加工成形后成为透明或不透明的白色材料。蜡状不亲水，光滑不黏。聚四氟乙烯使用温度范围广、化学稳定性好、介电性能优良，并具有润滑性及防黏性等一系列独特的性能，所以其用途极广。

在氟碳高聚物膜中，全氟离子交换膜是一种均相离子交换膜。氯碱工业通常应用的全氟离子交换膜是一种既有羧酸又有磺酸并有聚四氟乙烯增强网布的复合膜，该膜具有电流效率高、电导高、电压降低、机械强度高等特点，可在强酸、强碱、强氧化剂介质和高温等苛刻条件下使用。

2）改性　全氟磺酸离子交换膜是由四氟乙烯－全氟醚磺酰氟共聚、水解而得。该膜的性能较好，可以在 150℃以下长期使用。常采用乳液聚合法将四氟乙烯与全氟醚磺酰氟聚合，从而得到透明乳液；该乳液经过凝胶、水洗（除去乳化剂）及烘干后即得白色粉末状高聚物。对此高聚物吹塑成膜，再经水解即得磺酸阳膜。当然，除了吹塑成形外，也可以用聚四氟乙烯（PTFE）网布浸渍该乳液，在每次浸渍后都要烘干，使之达到要求的厚度后，再模压烧结，在 50～90℃用 30% NaOH 水解 6～8 h，即得到网布式阳膜。

聚四氟乙烯（PTFE）-苯乙烯（ST）阳膜（辐照接枝法）的制造主要是采用聚四氟乙烯烧结膜和苯乙烯接枝，而后磺化制成阳膜。用聚四氟乙烯乳液作为材料，将乳液分次浇铸在钢板上，直到达到适当的厚度，然后在 400℃下加热烧结得烧结膜；用此烧结膜与苯乙烯接枝共聚，经过氯磺酰化、水解即得阳膜。

3）用途　可用作电渗析和离子交换膜。

PTFE 的表面张力极低，憎水性很强，故常用拉伸致孔法来制取 PTFE 微孔膜。

7.6.2 聚偏氟乙烯（PVDF）

（1）结构与性能

聚偏氟乙烯（PVDF）的分子结构：

$$\left[\begin{array}{cc} H & F \\ | & | \\ C - & C \\ | & | \\ H & F \end{array}\right]_n$$

聚偏氟乙烯为白色粉末状结晶聚合物，密度为 1.75～1.78 g/cm^3，吸水率 0.04%，玻璃化转变温度－39℃，脆化温度在－62℃以下，结晶熔点约 170℃，热分解温度大于 316℃，长期使用温度范围为－40～150℃。聚偏氟乙烯最重要的一个特点是韧性高，其抗拉强度为 500 kg/cm^2、冲击强度和耐磨性能也都较好；在 0.45 MPa 负荷压力下，其热变形温度为 150℃；具有自熄性，但电性能不如 PTFE。

同时聚偏氟乙烯还具有极好的耐气候性和化学稳定性，耐辐射性很好，在波长为 200～400 nm 的紫外线照射 1 年以上，其性能基本不变；在室温下不受酸、碱等强氧化剂和卤素腐蚀，对脂肪烃、芳香烃、醇和醛等有机溶剂很稳定，但在丙酮、乙酸乙酯、甲乙酮等溶剂中溶胀或溶解。另外，*N*-甲基吡咯烷酮（NMP）、二甲基乙酰胺（DMAC）和二甲基亚砜等强极性溶剂能使其溶解或成胶状溶液。



(2) 制备、改性和用途

1) 制备 聚偏氟乙烯单体的沸点为－85.7℃；单体制备反应过程中脱出HCl和氟化物腐蚀严重，而且对人的健康也有一定的影响。偏氟乙烯用本体法进行聚合，在80℃以上聚合时，使用有机过氧化物作引发剂。

2) 改性 聚偏氟乙烯阳膜（流延法）的制备：取聚偏氟乙烯6.9份、聚苯乙烯2.8份，溶解于90份的溶剂（其中六甲基磷酸三酰胺9份和二甲基甲酰胺1份）中，过滤除去不溶物。在即将流延时，加入交联剂（由三氟化硼-乙醇胺1份及环氧酚醛树脂5份组成），混合均匀后静置脱泡，在玻璃板上流延；100℃下干燥1 h，150℃下固化3 h，放冷后浸入冷水中；然后从玻璃板上取下，水洗后即得阳膜。当然，为了制得孔径符合要求的膜，原料应预先干燥，并应注意控制成膜时的温度与湿度，最好用羧甲基纤维素稀溶液覆盖流延。

3) 用途 聚偏氟乙烯（PVDF）可用作电渗析和离子交换膜。

7.6.3 聚氟乙烯（PVF）

(1) 结构与性能

聚氟乙烯（PVF）的分子结构：

$$\left[\begin{array}{cc} H & F \\ | & | \\ C - & C \\ | & | \\ H & H \end{array}\right]_n$$

聚氟乙烯（PVF）为无臭、无毒的白色粉末。密度1.38 g/cm^3，240℃以上分解。

聚氟乙烯具有晶体结构（结晶物熔点200℃）、高透明度（可透过可见光和紫外线，但吸收红外线）、高电绝缘性能、高坚韧性、弯曲性能优异，还具有优良的耐化学品、耐老化性和耐腐蚀性能。使用温度范围是－73～121℃。

但由于强度不高，聚氟乙烯较少作为膜材料而使用。

(2) 制备和用途

聚氟乙烯已工业化生产，它的单体$CH_2{=}CHF$是由乙炔和HF加成反应而生成的，在催化剂作用下高温发生反应，使用的催化剂可为乙酸汞、AlF_3、ZnO、BF等化合物，反应温度在40℃左右，收率达80%以上。

聚氟乙烯是在过氧化物存在时，高温、高压引发聚合；引发剂用量少，反应温度80℃左右，反应压力可升至90 MPa。

聚氟乙烯（PVF）可用作电渗析和离子交换膜。

7.6.4 其他含氟共聚物

含氟共聚物还包括一些含氟的乙烯共聚物，如含氟单体同乙烯的共聚物，三氟氯乙烯同乙烯的共聚物，四氟乙烯与全氟醚磺酰氟的共聚物（氟碳高聚物）等。

编写：赵长生（四川大学）



第6章　医用高分子

1　概述

医用高分子（biomedical polymer）材料是作为生物医学材料的高分子及其复合材料，是生物材料的重要组成部分，既可来自人工合成，也可来自天然产物。生物医学材料指的是“一类具有特殊性能、特种功能的，用于人类诊断、预防、监护、治疗或缓解疾病以及保健、康复、计划生育领域，而对人体组织、血液不致产生不良影响的材料。”

医用高分子与生物有相似的化学构成，而且其来源丰富，能够长期保存、品种繁多、性能可变化范围广，如从坚硬的牙齿和骨头、强韧类似筋腱和指甲，到柔软而富于弹性的肌肉组织、透明角膜和晶状体等，都可用高分子材料制作。因而在生物医学材料领域占有绝对优势。生物医学材料的应用可以追溯到公元前3500年，其中的医用高分子材料在20世纪末已获得应用的品种近百种，制品近2000种。全世界医用高分子材料销售总额1990年为500亿美元，1996年仅美国生物医用材料就增长到6232亿美元。西方国家的耗用量每年以10%～15%的速度增长。

1.1　分类

1.1.1　按材料的来源分类

1）天然医用高分子材料　它们是人类最早使用的医学材料之一。主要包括多糖类，如纤维素、黏多糖、甲壳素及其衍生物等；蛋白质类，如胶源、明胶、丝蛋白、角质蛋白等；生物组织类，如硬膜、肠线、动物皮、异种脏器等。

2）合成医用高分子材料　合成医用高分子材料是具有一定生物相容性的、人工合成的高分子材料。它的种类特别繁多，主要有硅橡胶、聚氨酯、聚丙烯酸酯、涤沦、尼龙、聚丙烯腈、聚碳酸酯、聚砜、聚醚、聚烯烃、聚氯乙烯、聚酯等。

3）复合材料　为了满足医学用途，将医用高分子材料同其它来源的材料进行不同方式的复合，也包括常规的复合材料经过适当改造处理后直接作为医用材料使用，可以克服单一材料的某些缺点，获得更好的使用性能。主要包括高分子/无机复合材料、合成/天然复合材料、高分子/金属复合材料。

1.1.2　按在医学上的用途分类

1）制作人工脏器的高分子材料　使用这类医用高分子材料制作的人工器官包括人工心脏、人工肾、人工肺、人工肝、人工胰、人工眼、人工耳、人工舌、人工气管、人工尿道、人工膀胱、人工子宫、人工乳房、人工喉等。

2）制作人工组织的高分子材料　使用这类医用高分子材料制作的人工组织包括：人工皮、人工骨、人工关节、人工软骨、人工颅骨、人工齿、人工晶状体、人工角膜、人工细胞、人工血液、人工神经、人工阴茎。

3）制作医疗用品的高分子材料　这类医用高分子材料制作的医疗用品包括：不与人体直接接触的医疗器械和用品，如药剂容器、输血输液袋、麻醉用品（蛇腹管、蛇腹袋等），与人体皮肤和黏膜接触但不与人体内部组织、血液接触的医疗器械和用品，如高分子是缝合线、医用胶黏剂、洗眼用具、耳镜、压舌片、灌肠用具、肛门镜、导尿管及肠、胃、食道窥镜导管和探头。

4）药用高分子　这类医用高分子是一类特殊的功能高分子材料，它包括低分子药物的载体、缓释药物的高分子材料、带有高分子链的药物、具有药理作用的高分子。

1.1.3　按与机体接触的方式分类

1）长期植入体内的医用高分子材料　通常，使用医用高分子材料制作的人工脏器，如人工心脏、人工肾、人工肝等，人工组织，如人工血管、人工骨、人工关节等，均需植入体内并在体内存在较长时间。

2）短期植入（或短期接触）的医用高分子材料　使用医用高分子材料制作的、在手术中暂时使用的或暂时替代病变器官的人工脏器如人造血管、血液体外循环的管路或器件（透析器、心肺机等）均属于这类高分子材料。

3）体内体外连通使用的医用高分子材料　这类材料制作的医用器具在使用过程中一部分在体内，一部分在体外，如各种引流、检查、输液用的插管、心脏起博器的导线等等。

4）皮肤、黏膜接触的医用高分子材料　使用这类材料制作的医疗器械和用品与人体的皮肤或黏膜有接触，如医用手套、指套、避孕套、绷带等，人体外部整容修复材料，如假眼、假耳、假鼻子、假肢等也属于这类材料。

5）与机体不直接接触的医用高分子材料　许多一次性使用的医疗用品如输血、输液袋，输血输液用具、药剂容器、体液、血液、排泄物的采样器、化验室用品、手术室用品等均由这类材料制作。

此外，医用高分子材料还可按其稳定性分为生物降解型医用高分子材料和不可降解型（生物惰性）医用高分子材料。如果按照材料自身的功能和特点又可以分为生物相容性高分子材料、生物降解性高分子材料、生物功能性高分子材料等。生物功能性材料可以称为是仿生材料，是指那些可以模仿人体器官功能的高分子材料，如透析材料、吸附材料、输送性材料等。

1.2　条件

医用高分子材料作为医用材料最终将进入人体或用于与健康密切相关的目的，因此对医用高分子材料自身性能、医用高分子材料的生产、加工过程以及医用高分子材料对人体接触或进入后对人体产生的作用和影响都有一些特殊要求。这些要求可以归纳为三个方面：生物相容性、特定的物理力学性能和易加工性。

1.2.1　高分子材料的生物相容性

医用高分子材料的生物相容性是指医用高分子材料与人体组织、血液之间的适应性。组织相容性是指活体和材料接触时，组织不发生炎症、排拒、致癌，不发生生理反应，材料不发生钙沉着等。由于医用高分子材料可以制作为硬组织修复或替代物（如人工骨、人工关节），也可以制作为软组织修复或替代物（如人工肌腱、人工皮肤），所以根据医用高分子材料应用的目的不同，组织相容性又可分为硬组织相容性和软组织相容性。血液相容性是指材料在体内与血液接触后不发生凝血、溶血现象，不形成血栓。发生凝血现象会造成严重的生理破坏作用，是医用高分子材料，特别是植入式材料必须防止的现象。这是因为材料与血液接触后，在1～2 min首先发生蛋白质、脂质吸附在材料表面上，然后吸附的物质产生部分构象变化，释放出凝血因子，导致血液内部各成分的相互作用，特别是血小板作用导致凝血。

不管是组织相容性还是血液相容性，均包括两个方面的



相互作用：一是宿主反应，即高分子材料对机体的作用或机体对高分子材料的反应；二是材料反应，即宿主对高分子材料的作用或高分子材料对机体的反应。宿主反应包括局部反应和/或全身反应，反应可能是急性的和/或慢性的。高分子材料受来自生理环境对材料的作用，包括老化、腐蚀和降解。这种高分子材料受生理环境的作用而发生的结构和性能的改变而产生的老化称为生物老化。生物老化又包括机械老化、物理化学老化和化学老化。

高分子材料在合成和加工过程中会产生低分子和单分子物质，包括催化剂、引发剂、中间产物、添加剂以及残余单体，在生理环境中这些小分子从材料中溶出，对生物体产生不良反应。高分子材料残余单体对生物体产生的不良反应见表 6.6-1，某些聚合物添加剂对生物细胞及组织的影响如表 6.6-2 所示。

表 6.6-1　高分子材料残余单体产生的生物体反应

高分子名称	残留单体	生物体反应
脲醛树脂、酚醛树脂	甲醛	皮肤炎性反应
聚氯乙烯	氯乙烯	麻醉作用，四肢血管收缩、疼痛
聚四氟乙烯	四氟乙烯、氟	类似流行性感冒的症状
聚甲基丙烯酸酯	甲基丙烯酸酯	人体循环肺功能障碍
聚乙烯	乙烯	皮肤和黏膜有刺激
聚苯乙烯	苯乙烯	皮肤和黏膜有刺激

表 6.6-2　某些聚合物添加剂对生物细胞及组织的影响

	对血液成分的影响			对组织培养的影响			家兔皮	老鼠腹腔
添加剂	红血球	抗体	淋巴球	鸡胚的心脏	羊膜	猴的肾脏	内反应	内试验
邻苯二甲酸丁基辛基酯	-	-	-	-	GE	-	-	-
邻苯二甲酸丁基癸基酯	-	-	-	-	-	-	-	-
癸二酸二丁酯	-	-	-	-	GE	-	-	-
癸二酸二甲酯	-	-	K	-	K	K	-	-
己二酸二辛酯	-	-	-	-	GE	GE	-	-
Cd—2n 有机抑制剂	H	IN	K	K	KF	KF	+	K
Ca—Zn 有机抑制剂	H	IN	K	K	KF	KF	+	K
马来酸二丁酯或二异辛酯	H	IN	K	K	KF	KF	+	K

注：符号“+”表示有反应；“-”表示无变化；H 表示溶血；K 表示杀死；KF 表示细胞固定；GE 表示成长；IN 表示抗体凝集障碍。

宿主对于植入肌体的材料产生的生物学排异反应除了全身毒性反应外，更多的是材料周围组织的局部反应，如炎症、纤维性包囊、免疫、诱变甚至癌变等。在材料植入组织后的初期阶段，局部发生急性炎症反应的特征是多形核白细胞浸润受伤组织。接着转为慢性炎症反应，多形核白细胞减少，巨噬细胞、巨细胞、淋巴细胞、成纤维细胞增多（见表 6.6-3），后者通过形成纤维组织修复受伤组织。

表 6.6-3　肌体组织反应

高分子材料		细胞种类								
		淋巴球	形质细胞	好中球	巨细胞	组织球	纤维芽细胞	纤维增生	上皮细胞	新生血管
医用乳胶	无配合	±	-	-	-	-	-	+ ~ ±	-	±
	填料配合	+	±	-	-	-	-	± ~ +	-	-
	过氧化物 1	±	-	-	-	+	±	+	-	-
	过氧化物 2	-	-	-	-	±	-	+	+	-
聚氨酯		+	-	+	-	-	± ~ +	± ~ +	-	-
硅橡胶		-	-	-	-	-	+	+	-	-

高分子材料的杂质，如残留单体、添加剂等，不仅会加速材料本身在体内的老化，而且会加剧组织的生物学反应。组织反应的严重程度与渗出物的毒性、局部浓度和总量、渗出速率和持续期限密切相关。通常，通过化学物质测定和毒性试验能够确定组织反应的影响因素。一般而言，渗出物毒性越大、渗出量越多，则引起的炎症反应越强。例如，某些聚氨酯和聚氯乙烯样品中可渗出较强的毒性物质，这些材料植入体内后会引起严重的炎症反应。而硅橡胶、聚丙烯等高分子的毒性渗出物少，植入实验中表现的炎症反应较轻。渗出物的持续渗出时间越长，炎症持续时间延长，成为慢性炎症反应。对于生物降解高分子材料，如果肌体对降解的小分子物质吸收不良时，容易引起慢性无菌性炎症。

同一材料在体内不同部位以及接触时间长短的不同，发生组织反应的程度有明显差别。将微球形高分子材料植入含毛细血管的组织中，初期反应程度有如下顺序：皮下 > 肌肉 > 肝脏 > 肾脏 > 脾脏。

组织反应的最终结果，是植入体完全被纤维性包囊包裹，并伴有少量成纤维细胞存在。在某些情况下，会发生非正常的组织反应，例如有时会观察到纤维包囊包膜进一步增厚、骨组织形成、前期肿瘤变化和肿瘤形成。形成纤维包囊包膜的厚度与不仅高分子材料的化学因素包括材料结构本身的性质（微相结构、亲水性、疏水性、电荷）、材料中可溢



出的化学成分（单体、杂质、低聚物、添加剂）、降解或代谢产物有关，也与植入体的物理形状、实验动物的种类有关。纤维包囊膜厚度与肿瘤的发生密切相关。研究发现，在大鼠体内植入高分子材料后，如果一年内形成纤维包膜厚度大于0.2～0.25 mm，经过一定的潜伏期后通常会发生肿瘤。低于此值，肿瘤很少发生。因而，可以推断，0.2～0.25 mm是导致大鼠肿瘤的临界纤维包膜厚度。

纤维包囊膜厚度或发生癌变与物理因素，尤其与植入体的形状有很大关系。对小白鼠体内植入大体积薄片材料时出现肿瘤的情况进行统计发现，出现肿瘤的可能性比在薄片上穿大孔时高出一倍左右。而当植入材料为海绵状、纤维状和粉末状时，几乎不产生肿瘤。研究认为，大体积薄片易致癌的原因可能是由于材料的植入使植入物周围的细胞代谢受到干扰和障碍，营养和氧的供应不充分以及长期受到异物刺激而使细胞异常分化，产生变异所致。而当植入材料为海绵状、纤维状和粉末状时，组织细胞可围绕它们生长，不会由于营养和氧的不足而变异，因此致癌危险性较小。而且试验动物研究表明，当材料植入大鼠和小鼠时，不管材料是高分子、金属或陶瓷，也不管材料的形状是膜、片状或板状、更不管材料本身是否具有化学致癌性，只要植入的材料是固体材料而且面积大于1 cm^2，均有可能导致肿瘤发生。这种现象叫作固体致癌性或异物致癌性。

根据肿瘤发生率和潜伏期，高分子材料对大鼠的致癌性可分为三类：①通过渗出、降解等方式释放出小分子致癌物的高分子材料。这类高分子材料肿瘤发生率高，潜伏期短。②本身具有肿瘤原性的高分子材料。这类高分子材料肿瘤发生率较高，潜伏期不定。③对肌体而言只是异物的高分子材料。这类高分子材料肿瘤发生率低，潜伏期长。通常，只有第三类高分子材料才能用作为医用高分子材料。

医用高分子材料在植入体内后可能发生钙化，钙化现象可能导致材料或其制品失去功能。例如，甲基丙烯酸羟乙酯在大鼠、仓鼠、荷兰猪的皮下会发生钙化。影响材料钙化的因素有生物方面的，如物种、年龄、激素水平、血清磷酸盐水平、脂质、蛋白质吸附、局部血流动力学、凝血等；材料方面的，如亲水性、疏水性、表面缺陷等。通常，当材料植入时宿主越年青，材料表面发生钙化的可能性越大；具有大于50 mm微孔的海绵状材料，钙化情况比无孔材料要严重。使用皮下埋植的方法可以评价一种生物材料的钙化作用。

因此，影响高分子材料的组织相容性的因素归结为：①材料的纯净程度，因为当材料中含有害杂质会加速材料老化并加剧组织与材料之间的生物化学反应。②材料具有良好的化学稳定性（对生物惰性高分子而言），在体内环境下不易老化和分解。③有良好物理力学性能，即材料的硬度、弹性等应与周围组织匹配，有合适的形状和光滑表面，在使用过程中不对组织产生破坏和刺激。④具有组织相容性好的材料表面。

此外，在细胞与高分子材料的相互作用中，粘附有时积极的，有时是消极的，这决定于材料的使用目的。在组织工程或制备杂化人工器官时，希望细胞和材料有相容性，能够粘着而且增殖。例如，在多孔细径聚四氟乙烯人工血管上，细胞通过细孔伸进人工血管内部生长能够在人工血管内部形成伪内膜，这种活体自身繁衍出的材料表现出天然的抗凝血性能。这种合成材料和细胞能形成浑然一体的杂化材料是当前生物相容性材料发展的重要趋势。对组织工程支架材料，细胞能否在材料上黏着而且繁殖是衡量其是否合格的一个重要标准。但对白内障手术后植入的人工晶体材料而言，细胞粘着是极为不利的，特别是纤维细胞在晶体表面上黏附以引起白内障的再度生长。

高分子材料的血液相容性更大程度上与材料的表面性质有关。当材料具有下列表面性质之一时，通常具有较好的血液相容性。这些表面性质包括：①表面极亲水或极疏水，或者表面具有微相分离性质。②较低界面能，吸附蛋白质的能力较低，因此具有抗凝血作用。③具有适量负电荷表面或界面。④在材料表面附着一层抗凝血物质，例如，用抗凝血的肝素吸附在材料表面，可以有效提高材料抗凝血效果。

为了提高现有材料的抗凝血性和发展新的抗凝血材料，目前的研究包括三方面。

1）研究具有亲水—疏水微相分离结构材料。这一类材料以聚醚氨酯为代表，在保持力学性能的同时，进一步优化组成和结构。除聚氨酯，发展其他的嵌段共聚物微相分离材料，如ABA型HEMA－St－HEMA（聚甲基丙烯酸羟乙酯－聚苯乙烯－聚甲基丙烯酸羟乙酯）。

2）表面修饰，通过物理涂敷或化学接枝的方法将极亲水或极疏水的物质或具有生物活性的生物分子附着在材料的表面。极亲水的物质包括丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、乙烯基吡咯烷酮及其共聚物，聚乙二醇等；极疏水的物质如聚四氟乙烯；具有生物活性的生物分子包括能够溶解和分解血栓的尿激酶、能阻止凝血因子活化的肝素、能防止血小板在材料表面吸附的白蛋白和前列腺素，以及透明质酸、凝血酶原等。在高分子材料表面涂盖蛋白质后血小板吸附数明显减少，用肝素处理后的凝血时间大大延长。表面修饰也可以是材料表面的电荷修饰。如，通过化学反应引入羟基、磺酸基或磺胺基团等阴离子基团；高介电性物质通过极化处理构成高分子驻极体；使用负电荷型聚离子复合物等。表面负电荷修饰能有效地降低凝血时间，这是因为血液中的有形成分带有负荷表面的缘故。

3）材料表面的内皮细胞化。血管内壁被认为是最具有血液相容性的表面，因此提高抗血凝性的最佳途径是在材料的表面种植、培养内皮细胞。但直接在高分子材料表面种植内皮细胞不仅有繁殖慢，而且一段时间后容易从材料表面脱落的缺点，因此，现在通常采用先在材料表面固定白蛋白或细胞黏附蛋白或具有结合功能的肽段，然后再种植和培养内皮细胞。

从生物相容性角度考虑，作为医用高分子材料应该考察。

1）化学物质测定和短期反应：用水或生理盐水作为溶剂，测定溶出物数量、种类和毒性；材料中残存单体、中间体和添加物的抽出、提出和毒性试验。短期反应毒性试验采用材料的浸出液或提取液进行动物体内注入、灌胃等方法测定，或对眼精黏膜刺激性等进行检测。

2）中期反应：发热原试验、溶血试验、细菌培养和细胞生长等。

3）长期反应：皮下包埋、体内移植、排异性和致癌性等。高分子材料的老化性、降解性和生物降解性也是试验内容。

1.2.2 特定的物理机械性能和易加工性

针对不同的用途，要求医用高分子材料的强度、弹性、稳定性、耐曲挠疲劳性、耐磨性适当。对于某些医学用途，高分子材料应具有物理、力学和化学稳定性即生物惰性，而对于另一些医学用途，高分子材料应具有可生物降解性。

在人体中需要长期保持使用功能的材料，要求其必须具备生物惰性，这样才能保证使用寿命。生物惰性是指材料在生物体内部环境下自身不发生有害的化学反应和物理破坏，有的甚至还要求具有界面稳定性，对生物体也不产生不利影响，即具有生物相容性。在生物体内能够改变高分子材料化学结构的因素有酶、酸、碱、体液等，渗透、溶解、吸附等

能够造成物理性质改变，而物理性质的改变反过来也可能引起材料化学结构。生物惰性主要取决于材料的化学结构，还与材料的纯净程度、材料的聚集状态等因素有关。生物惰性比较好的高分子材料包括聚四氟乙烯、聚乙烯、硅橡胶、脂肪族聚氨酯等。这些材料广泛用于人造脏器、人工器官以及需要长期植入体内的医疗器械。材料植入体内机械性能明显下降的材料如尼龙，一般不宜选作长期植入体内的材料。

与生物惰性的要求相反，在某些场合需要医用高分子材料具有可生物降解性，即材料具有有限的使用寿命，使用期过后材料可以被生物体分解和吸收。如手术用的缝合线，在伤口愈合之后，其使命已经完结，如果手术缝合线是可降解吸收的，将不需要进行拆线操作，可以减少患者的痛苦。再如，在骨外伤手术过程中需要对骨骼进行固定，固定骨骼的骨水泥、骨钉等在骨愈合后上述固定物需要再次手术取出，采用可降解材料可以防止这种不利局面。可生物降解的高分子材料主要有天然高分子的改性产品和具有类似天然高分子结构的合成产品，前者如纤维素衍生物、甲壳质衍生物、胶原蛋白等高分子材料；后者如聚乳酸、聚羟基乙酸、聚酸酐等。这些材料的生物降解主要是因为生物体内相应分解酶在起作用，部分含有酯键的材料也可以在一定酸、碱性条件下发生水解反应而降解。

各种医用高分子材料及其制品必须在无菌状态下才能使用，因此，理想的医用高分子材料应耐受高压蒸煮、干燥灭菌、药液等消毒措施而不发生变质。消毒灭菌的方法主要有：

1）高温蒸汽灭菌　灭菌的温度一般在110～140℃，灭菌的时间与温度有关。高分子材料软化点低于此温度不能使用该方法。日本药典规定的高温蒸汽灭菌标准见表6.6-4，我国资料尚未有统一的标准。

表6.6-4　高温蒸汽灭菌工艺参数

控制温度/℃	压力表压/MPa	所需时间/min
115	0.07	30
121	0.10	20
126	0.14	15

2）化学灭菌　采用化学灭菌常用的消毒灭菌剂见表6.6-5。

表6.6-5　常用的化学消毒灭菌剂

种类	作用
醇类（乙醇、异丙醇等）	使蛋白质变性，抑制细菌繁殖
过氧化物（过氧化氢、臭氧等）	过氧化物的强氧化性，杀死细菌
卤素及其化合物	利用卤素与水反应产生次卤酸，产生原子氧将细菌蛋白氧化，杀死细菌
醛类（甲醛、戊二醛等）	使蛋白质烷基化，还原氨基酸使蛋白质凝固达到灭菌目的
气体灭菌剂（环氧乙烷等）	对酶、蛋白质和核酸的官能团的烷基化作用

采用化学灭菌可以进行低温消毒，从而避免了材料产生变形。但化学灭菌应避免高分子材料与灭菌剂发生副反应，此外，还应避免材料吸附灭菌剂，在灭菌后，必须除去残留的灭菌剂。

3）γ射线灭菌　放射线辐照消毒应用广泛，它的优点是穿透力强，灭菌效果好，可连续操作，可靠性好，可以在材料或制品包装之后消毒，大规模生产时经济实用。具有灭菌作用的γ射线要在3 mrad以上。辐照后发生降解或变色的高分子材料、以及含硅的无机材料不宜使用这种灭菌方法。

4）激光灭菌　利用激光具有的巨大能量，杀灭外科器械表面微生物。

5）气体等离子体灭菌　可以改变细菌、霉菌和芽胞的保护层，达到灭菌目的。其灭菌作用速度快、效果好，是一种安全、高效、快捷的灭菌方法。

高分子材料及其制品种类繁多，需要的灭菌方式和条件各异，根据不同的材料及制品，选择不同的灭菌方法，达到安全使用的目的。

除了对医用高分子材料的稳定性或降解性、耐消毒灭菌的要求外，根据用途的不同和植入部位的不同对医用高分子材料还有各自的特殊要求，如与血液接触的高分子材料不得产生凝血，眼科材料应对角膜无刺激，注射整形材料要求注射前流动性好，注射后固化要快等等。作为体外使用的材料，要求对皮肤无害，不导致皮肤过敏，耐汗水等浸蚀，耐消毒而不变质。人工器官还要求材料应具有良好的加工性能，易于加工成所需的各种复杂形状。总而言之，对不同用途的医用高分子材料有许多特殊的要求。

不管怎样，对医用高分子材料生产与加工的要求是：首先，严格控制用于合成医用高分子材料的原料的纯度，不能引入对人体有害的物质，带入有害杂质，重金属含量不能超标。第二，医用高分子材料的加工助剂必须符合医用标准。第三，医用高分子材料的生产环境应当具有适宜的洁净级别，符合GMP标准。

1.3　应用

医用高分子材料的应用十分广泛，几乎在所有的人工器官中都用到医用高分子材料，而且每一种材料都有多种用途，比如，同一种材料可以作为人工器官的制备材料，也可以作为制作医疗器械材料或医药用材料。应用范围包括长期植入体内的、暂时使用的或暂时替代病变器官的、连通体内体外的管路器件、人体的皮肤或黏膜有接触、许多一次性使用的医疗用品等。

2　生物惰性高分子材料

2.1　聚硅氧烷

2.1.1　结构与制备

硅油是分子量较小的聚有机硅氧烷，具有不同聚合度的链状结构（如图6.6-1所示）。由于黏度低、呈油状，所以习惯上称其为硅油。图中R全部为甲基时，称为甲基硅油。

$$R-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O\left(\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O\right)_n\underset{R}{\overset{R}{Si}}-R$$

直链聚硅氧烷

$$R-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O\left(\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O\right)_n\left(\underset{O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-R}{\overset{R}{Si}}-O\right)_m\underset{R}{\overset{R}{Si}}-R$$

支链聚硅氧烷

图6.6-1　链状聚硅氧烷的结构

硅油的制备是由二烷基二氯硅烷加水水解制得初缩聚环体，环体经裂解、精馏制得低环体，然后把环体如八甲基环四硅氧烷、催化剂（酸或碱）、封头剂（水、醇、酸、氨等）

混合调聚，再经过减压蒸馏除去低沸点物，制得不同聚合度的硅油产品。

医学上常用的硅油是聚二甲基硅氧烷。

有机硅凝胶是在线形聚合物中含有三官能度的链节，呈流动的凝胶状或在添加催化剂后形成固体，适合于作各种灌封材料。

有机硅树脂是一种热固性塑料，它含有更多的三官能度的链节，硅橡胶是有机硅聚合物的重要产品之一，是高分子量聚有机硅氧烷（分子量在 148 000 以上）的交联体。它具有许多独特的性能，尤其是良好的生理惰性、耐体液腐蚀性、优良的生物相容性，因此在医用高分子材料的实际应用中，无论是在数量还是在品种上，硅橡胶都是非其他材料可以比拟的。

根据硅原子上所连有机基团的不同，硅橡胶可分为二甲基硅橡胶、甲基乙基硅橡胶、乙基硅橡胶、甲基苯基硅橡胶、氟硅橡胶、氰硅橡胶、亚苯基硅橡胶等。不同侧基的引入可以分别改善硅橡胶的硫化、耐高温或低温性能。

制备医用硅橡胶时，生产有机硅生胶的原材料，均需要通过原料提纯，且生产环境洁净，以保证所得生胶的纯度。医用级硅橡胶混锻胶可通过普遍的橡胶加工方法加工，但是应采用专门设备进行压出、浸渍、注射或平板模压等加工成管材、板材，各种植入物及种种医疗器械上的部件。医用硅橡胶制品的性能包括物理性能、化学性能和生物学性能，在临床应用时必须达到一定指标，以保证使用过程中的安全性和有效性。

当前使用最广泛的硅橡胶有以下两种。

1）热硫化型硅橡胶　是使用高黏度的硅油，加入高纯度的极细硅粉，以过氧化物为催化剂，在加热炉中，经高温硫化而成的弹性体。硫化过程也就是交联过程，通过交联而形成固态的聚合物。使用时可选择适当硬度的品种，预先雕削成所需形状备用，也可在手术台上临时雕削成形使用。

2）室温硫化型硅橡胶　是硅油在一般室温环境下，通过催化剂的作用而完成硫化，形成半透明的柔软弹性体。其硫化过程需要时间很短，仅数分钟或数十分钟，不需高热，也不产生高热，不至于造成组织的损害。单体及催化剂均为液态，分别包装，既可在临用前调制塑形，待其硬化后备用，也可在使用时临时调制，在其尚为液态未硬化前，注射入所需部位，按局部形态的需要填充塑形。但在应用过程中已发现并发症较多。

2.1.2　物理与化学性能

1）物理性能　医用级硅油无色透明、化学惰性、表面张力低、不易挥发及分解、不会引起皮肤过敏。通过国内外大量的临床使用及动物实验观察，硅橡胶具有良好的理化稳定性。但实际上，甚至在美国这样的发达国家，医用硅橡胶都还没有统一的国家标准。ASTM（美国实验与材料协会标准，美国国家标准中的一类）只是规定了医用硅橡胶的分类标准及有关各项试验标准，美国 Dow Corning 公司（世界著名的三大硅橡胶生产集团之一）生产的医用硅橡胶在物理力学性能、化学分析、生物相容性方面都参照了这些标准。

我国的医用硅橡胶制品的物理性能按照 GB/T 528—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶拉力应变性能的测定》、GB/T 529—1999《硫化橡胶撕裂强度的测定（直角型）》及 GB/T531—1999《硫化橡胶邵尔 A 硬度实验方法》规定的方法进行物理力学性能测试时，其物理力学性能至少应能满足表 6.6-6 规定的指标要求。

表 6.6-6　医用硅橡胶制品的物理力学性能指标

项目	指标
拉伸强度/MPa	≥7.00
撕裂强度/$kN \cdot m^{-1}$	≥14.00
扯断伸长率/%	≥250
扯断永久变形/%	≤8
硬度（邵尔 A）/度	45～80
热老化性能（70℃×72 h）	
拉伸强度变化率/%	≥－15
扯断伸长率变化率/%	≥－25

2）化学性能　医用硅橡胶制品的化学性能测试一般是对其浸出液进行测试，浸出液的制备方法随着制品的用途、使用时间的不同而不同。测试项目包括 pH 变化值、重金属总含量、蒸发残留物、高锰酸钾消耗量、紫外吸收度等。这些项目均应达到表 6.6-7 规定的指标要求。

表 6.6-7　医用硅橡胶制品的化学性能指标

项目	指标
pH 变化值	≤1.5
重金属总含量/$g \cdot mL^{-1}$	≤1.0
蒸发残留物/$mg \cdot mL^{-1}$	≤0.05
$KMnO_4$ 消耗量/mL	≤6.5
紫外吸收度（220 nm）	≤0.3

硅橡胶由于性能稳定能经受高压蒸汽、煮沸、化学药物浸泡等方法反复灭菌而不被破坏，但通常都使用高压蒸汽灭菌。海绵型硅橡胶因为具有多孔的物理形态，能吸附水中杂质、消毒液体或环氧乙烷气体，长时间不能清除，随材料植人体内可引起严重反应，应避免用煮沸尤其是化学消毒法。高压蒸汽灭菌虽然也可因空气被压入微孔内而使制品膨胀变形，但在室温内冷却以后可以恢复原状。

2.1.3　生物学性能

医用硅橡胶对机体无毒，不引起免疫作用、过敏反应，不被排斥。医用硅橡胶在机体内埋植时，在体温环境下与体液及各种阴阳离子、有机物质长期接触过程中，能保持其原来的弹性及柔软度，不变硬、变脆、变形，不降解，不老化变性。硫化完全的制品不产生可溶解的游离单体或挥发性物质引起全身反应。

医用硅橡胶组织相容性好，只引起最小的局部组织反应。植入体与植床界面间形成肉芽组织，通过成纤维细胞增生，形成纤维性包囊膜，包囊膜中有时可见有巨细胞反应。此纤维性包囊膜一般都较薄，不与植体粘连。表 6.6-8 数据反映了国产医用热硫化甲基乙烯基硅橡胶组织反应的情况。

表 6.6-8　国产医用热硫化甲基乙烯基硅橡胶（STGB）

植入时间/天	炎症反应	囊壁形成程度
7	中性粒细胞浸润（Ⅳ级），产生少量多核巨细胞	囊壁开始形成，有小血管和纤维母细胞增生（Ⅳ级）

续表 6.6-8

植入时间/天	炎症反应	囊壁形成程度
14	产生少量白细胞和淋巴细胞（Ⅲ级）	纤维母细胞及肌母细胞增生，形成包囊壁（Ⅲ级）
30	产生少量单核细胞和淋巴细胞（Ⅱ级）	囊壁变薄（Ⅱ级）
60	产生少量淋巴细胞（Ⅰ级）	囊壁变薄、稳定（Ⅰ级），无细胞增生
90	无炎症反应	囊壁稳定（<Ⅰ级）
180	无炎症反应	囊壁薄、稳定（<Ⅰ级）
360	无炎症反应	囊壁薄、无增生（<Ⅰ级）

医用硅橡胶植入后的局部组织反应随植入体的物理形态、植入部位、手术操作等不同而不同。如果植入体表面粗糙、植入体埋植部位相邻组织间活动度过大、室温硫化型的液化不适当聚合不完全、手术创伤较大、并发过血肿或感染、病人有纤维增生体质等，局部都将产生较重的炎症反应，形成较厚的纤维包囊膜，后期收缩也将较重。当植入体为表面光洁的弹性体型制品，植床基底为没有形变的骨面如鼻梁、上下颌骨，局部组织反应弱，纤维包囊膜薄，时间长也有轻度收缩，但对使用基本上无不良影响。

医用硅橡胶制品的生物安全性评价指标和实验方法已有明确规定。可根据制品的用途、与人体接触的部位、使用时间等来确定具体制品的生物性能指标。对医用硅橡胶材料来讲，一般均应满足表 6.6-9 规定的指标要求。

表 6.6-9　医用硅橡胶制品的生物性能指标

项目	指标
热原	无热原反应
急性全身毒性	无急性全身毒性反应
溶血率/%	<5
细胞毒性	≤Ⅱ级
皮内刺激	无皮内刺激反应
致敏率/%	≤8
植入	无异常组织学反应

2.1.4　产品及应用

医用硅油可用作润滑剂，用于处理各种进入体内的导管、插管、内窥镜、注射针等，或用于处理与血液接触的表面，如血袋、储血瓶，减少血液和亲水表面的作用，延长血液的保存时间。硅油具有良好的消泡性能，可用于消除肺水肿病人因水肿气泡的呼吸道气泡的快速灭泡，也可与医用敷料配合制成清除人、畜胃气膨胀病的消胀片。硅油也用于各种护肤、护发用品。

有机硅树脂通常用作各种医疗器械的表面处理剂，使其表面形成一层薄薄的有机硅硬膜，改善器械与人体组织之间作用的性能。

由于硅橡胶具有良好的物理力学性能及良好的生物相容性，因此在生物医用方面的应用越来越广泛。医用硅橡胶产品从长期植入人体内的器官或组织代用品、短期植入人体内的医疗器械、整容修复产品到药物缓释甚至体外用品，几乎渗透到了医疗的各个领域。

2.1.5　改性

尽管医用硅橡胶在医用高分子材料中占据相当重要的地位，广泛地应用于各种医疗制品，但是由于硅橡胶的疏水性，其制品在植入人体后仍有轻微异物感，其血液相容性也不能完全满足要求。因此，许多研究都致力于医用硅橡胶材料本身或其制品表面的改性。

对医用硅橡胶材料的改性方式主要有与其他高分子材料形成共聚物，如聚硅氧烷与聚碳酸酯形成嵌段共聚物，可以制成微孔膜，用于血液氧合、血液透析材料，或者作为微电极膜。热塑性的聚氨酯聚二甲基硅氧烷共聚物，力学性能高，血液相容性好，可用于血泵、主动脉内气体泵以及全心脏取代和相关装置。聚砜－聚二甲基硅氧烷的嵌段共聚物可以提高其强度，氟硅橡胶、硅硼橡胶可以提高其血液相容性。对医用硅橡胶制品的改性主要采用表面改性的方法，如在硅橡胶制品的表面涂覆亲水性物质如肝素、丙烯酰胺等，或用辐射法、等离子体法在其表面接枝乙烯吡咯烷酮等亲水性单体，以提高其表面的亲水性。此外，通过等离子体处理或通过共混改性，也可以提高硅橡胶的亲水性。

2.2　聚氨酯

2.2.1　结构与制备

聚氨酯 polyurethane 弹性体是由软链段和硬链段交替镶嵌组成的、在分子主链上含有许多氨基甲酸酯基团的极性高聚物，通过选择适当的软、硬链段结构及其比例，就可合成出具有良好物理力学性能，同时具有血液相容性和生物相容性的医用高分子材料。在聚氨酯的结构中存在有由大分子二元醇如聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧四亚甲基以及聚酯提供的链段（软段）和扩链剂1,4－丁二醇、1,6－己二醇、一缩二乙二醇等二元醇或乙二胺、丙二胺等二元胺与二异氰酸酯形成的硬段。

合成医用聚氨酯弹性体的基本化学过程分两步：第一步是异氰酸酯和多元醇反应生成预聚物；第二步是预聚物与扩链剂反应制成弹性体。最常用的热塑性聚氨酯是一类线形多嵌段共聚物，分子间有较强的氢键和范德瓦尔斯力。聚醚聚氨酯的聚醚软段聚集形成连续相，而由聚氨酯、聚脲组成的硬链段聚集而成的分散相微区则分散在连续相中，这种结构称为微相分离结构，因此具有足够的强度和理想的弹性。这种 PU 也称为微相分离聚氨酯（SPU）。

2.2.2　物理与化学性能

聚氨酯弹性体既可以是热塑性的材料，也可以是热固性的材料，具有优良的生物相容性和力学性能。热固性的聚氨酯通过液体浇铸成形，而热塑性聚氨酯则由片状固体或颗粒通过注射成形、挤出成形或溶液浇铸成形方式加工。PU 弹性体的力学性能指标如下：抗拉强度为 300 kgf/cm^2 ~ 500 kgf/cm^2，撕裂强度为 45 kgf/cm ~ 130 kgf/cm，硬度为 20 邵 A ~ 100 邵 A，伸长率为 300% ~ 750%，耐热性为 80℃ ~ 100℃。

在医用聚氨酯中，Biomer、Avcothane－51、Pellethane 等品牌的产品，应用十分广泛。这几种医用聚氨酯材料的力学性能见表 6.6-10。

表 6.6-10　医用聚氨酯材料力学性能

名称	硬度（邵氏）	抗张强度/MPa	断裂伸长率/%
Biomer	80	44.2	600
Avcothane	72	43.4	580
Pellethane 2363－80－A	83	42.0	550

热塑性聚氨酯（TPU）能够通过溶液浇铸成形或挤塑、

吹塑成形制成薄而韧的薄膜。这种薄膜具有较高的强度和弹性，有各种用途。医用聚氨酯薄膜各项性能指标通常如表6.6-11所示。

表 6.6-11 医用聚氨酯薄膜各项性能指标

项目	指标	
拉伸强度/MPa	纵向 > 40	横向 > 35
断裂伸长率/%	纵向 > 400	横向 > 450
100%伸长时对应的强度/MPa	纵向 > 5	横向 > 5
100%定伸长弹性回复率/%	纵向 > 90	横向 > 90
透湿量（24 h）/g·m⁻²	半透湿≥1 000	高透湿≥4 000

2.2.3 生物学性能

聚氨酯，尤其是嵌段聚醚氨酯，具有良好的生物学性能。国产嵌段聚醚氨酯 SPEU－80B 的肌肉反应程度如表 6.6-12 所示。

表 6.6-12 国产嵌段聚醚氨酯 SPEU－80B 肌肉反应

植入时间/天	炎症反应	囊壁形成程度
7	材料周围嗜中性白细胞浸润，可见吞噬细胞（Ⅳ级）	囊壁开始形成（Ⅳ级），材料周围可见小血管和纤维母细胞增生
14	产生少量淋巴细胞、异物巨细胞（＜Ⅲ级）	材料周围有纤维细胞与胶原纤维形成囊腔（Ⅲ级）
30	产生少量淋巴细胞（Ⅱ级）	囊壁致密，壁变薄（Ⅱ级）
60	产生极少量淋巴细胞（Ⅰ级）	囊壁稳定，无继续增生（Ⅱ级）
90	无炎症反应（＜Ⅰ级）	囊壁稳定（＜Ⅰ级）
180	无炎症反应（＜Ⅰ级）	囊壁变薄（＜Ⅰ级）
360	无炎症反应（＜Ⅰ级）	囊壁稳定（＜Ⅰ级）

微相分离聚氨酯 SPU 具有优异的抗凝血性。

聚酯 PU 弹性体在体内易水解，不适于作长期移植材料。而聚醚 PU 的耐水解性很好，但在有金属离子的环境中易氧化。最近开发的聚碳酸酯 PU 弹性体却不受此影响，可望成为一种生物稳定性好的新型 PU 移植材料。

2.2.4 产品及应用

聚氨酯在生物医学领域中的应用十分广泛，主要包括下面几个方面。

1）心血管系统用人工器官和器械　如人工心脏、心脏内反搏气囊、心脏瓣膜、体外血液循环管路、人工血管、介入导管等。国内广州中山医学院采用聚醚型聚氨酯弹性体制作主动脉反搏气囊和助搏气囊，原成都科技大学采用 PTMEG－MDI－BDO 体系制作心脏内反搏气囊、血管、血泵等获得成功。

2）医用导管、插管　如输液管、导液管、导尿管、胃镜软管、气管套管等。20 世纪 80 年代初北京市塑料研究所曾采用 TPU 挤塑成形制造胃镜软管。山西省化工研究所1992年研制成功了用于气管切开患者的聚氨酯气管套管，由圆弧形内外套管等组成，较金属套管舒适，柔韧性好，可用常规方法灭菌。

3）薄膜制品　如灼伤覆盖层、伤口包扎材料、取代缝线的外科手术用拉伸薄膜、用于病人退烧的冷敷冰袋、一次性给药软袋、填充液体的义乳、避孕套、医院床垫及床套等。美国 JPS 弹性体公司 Stevens 聚氨酯薄膜抗拉强度高达 41.2～54.9 MPa，能伸长 8 倍，并回到原来的尺寸而无明显的形变。美国 Bayer 公司开发的吹塑聚氨酯薄膜 Durefex PS2010S 及 PS2020S，24 h 湿气透过率为 600 g/m²，撕裂强度为 525 N/cm。1994 年，伦敦国际集团 LIG 公司开发聚氨酯避孕套商品牌号为 Durex－Avanti，它使用牌号为 Duron 的 TPU 制造，强度为乳胶的 2 倍，厚度仅有 50 μm。国家计生委"三大工程项目"和四川省委、省政府"一号工程项目"——聚氨酯医用材料及计划生育用品中试项目在四川通过专家鉴定，聚氨酯避孕套将具有巨大的应用前景。

4）聚氨酯弹性绷带　其综合性能明显优于石膏绷带。天津大学应用化学系在 1980 年前后曾研制聚氨酯绷带，近期还研制了光固化的聚氨酯－丙烯酸酯绷带材料。浙江生产的医用聚氨酯绷带荣获 1991 年度国家级新产品称号，1990 年获浙江省科学技术进步三等奖，并分别在美国、法国、中国申请专利。山西省化工研究所研制的聚氨酯弹性绷带已批量生产，各项性能及使用效果与美国 Smith 公司的同类产品相近。广州三九医用高分子材料厂生产的"三九医用高分子矫形绷带"已获准列入 1999 年国家火炬计划。

5）其他医用　如颌面修复材料、药物释放体系、人工膀胱、缝合线、血袋或血液容器等，采用弹性较好的聚氨酯软泡沫可制作人造皮。山西省人民医院、山西省生育调节技术中心研制的医用聚氨酯栓堵剂（简称 MPU）是用于计划生育的新型高分子材料，也是国家计生委"九五"攻关的重点课题，该产品用于非手术可复性栓堵绝育临床数目已超过 40 万例。聚氨酯弹性材料可制作人造软骨，具有很好的减震性能，优异的生物相容性及弹性和低的摩擦系数，类似于人类的软骨，所以可用来制作肘部和腿部的人工骨或软骨。20 世纪 80 年代初北京假肢厂进行了聚氨酯假肢的研究。江苏省化工研究所在 80 年代中后期也开展了微孔聚氨酯弹性体假肢包覆材料的研究。

2.2.5 改性

由于聚氨酯常常用作与血液接触的材料，为了进一步提高其抗血栓性，研究者还对其进行了许多改性工作。例如，在聚醚氨酯中引入疏水基团：用含氟二异氰酸酯［$OCNCH_2(CF_2)_4CH_2NCO$］和 PTMG 先制成预聚体，然后用乙二胺作扩链剂制备的 FPU，由于具有由聚醚构成的亲水性链段和由含氟的疏水性链段两相构成的微相分离结构，不仅抗血栓性能优异，而且抗张强度达 700 kgf/cm²，弹性、耐疲劳性都十分优异；合成聚芳醚砜－聚醚氨酯嵌段共聚物、线形聚砜－聚硅氧醚氨酯嵌段共聚物也属于引入疏水性基团的方法，也可以较大程度提高材料的抗血栓性能。与此相反，在聚氨酯分子上引入亲水性链段，并控制其力学性能降低以达到提高其抗血栓能力。典型的例子如由羟乙酯（EO）－羟丙酯（PO）－羟乙酯（EO）组成的嵌段共聚物，二烯丙基醚作为软段合成的聚氨酯或由羟乙酯（EO）－四氢呋喃聚醚（PTMG）－羟乙酯（EO）组成的嵌段共聚物，二烯丙基醚作为软段合成的聚氨酯均具有优异的抗血栓性能和良好的力学性能。除了上述对聚氨酯本体材料的改性外，还有研究在聚氨酯材料表面进行改性以提高其抗血栓能力。例如，将一些亲水性单体如丙烯酰胺、甲基丙烯酸－β－羟乙酯接枝共聚到聚醚氨酯表面，或在聚氨酯表面接枝极端疏水的全氟代烷基，都能获得优异的抗凝血材料。此外，在聚氨酯表面引入



肝素等生物分子也能提高材料的抗凝血性能。

2.3　聚乙烯

2.3.1　制备及性能

聚乙烯 polyethylene 由乙烯通过聚合反应制得，其性能因密度不同而异。低密度聚乙烯（LDPE）由高压法制得，为乳白色、无味无臭、无毒的光泽性蜡状颗粒，密度为 0.895 ~ 0.920 g/cm³，具有优良的透明度。高密度聚乙烯（HDPE）由低压法制得，耐热性好，能经受高温灭菌消毒。超高分子量聚乙烯（80 万 ~ 300 万）具有软化点高（－200℃），蠕变小，耐冲击性、抗应力开裂，而且具有自润滑性、水润滑性，摩擦系数小的特点。

2.3.2　产品及应用

自从 1997 年以来，世界上用于医药产品的 PE 增加了 4 倍。低密度聚乙烯主要用于制造导管和食品、药品包装材料，它是我国 2002 年颁布的第一批药包装材料中的一类（见表 6.6-13），其缺点是不能在消毒温度下保持尺寸稳定性。

表 6.6-13　国家药品监督管理局 2002 年颁布的第一批药包材标准（试行）目录

标准名称	标准号
1）低密度聚乙烯输液瓶	YBB00012002
2）聚丙烯输液瓶	YBB00022002
3）钠钙玻璃输液瓶	YBB00032002
4）药用氯化丁基橡胶塞	YBB00042002
5）药用溴化丁基橡胶塞	YBB00052002
6）低密度聚乙烯药用滴眼剂瓶	YBB00062002
7）聚丙烯药用滴眼剂瓶	YBB00072002
8）口服液体药用聚丙烯瓶	YBB00082002
9）口服液体药用高密度聚乙烯瓶	YBB00092002
10）口服液体药用聚酯瓶	YBB00102002
11）口服固体药用聚丙烯瓶	YBB00112002
12）口服固体药用高密度聚乙烯瓶	YBB00122002
13）药品包装用复合膜通则	YBB00132002
14）药品包装材料与药物相容性试验指导原则	YBB00142002

高密度聚乙烯用于制作导管、输尿管、胆管、气管以及人工鼻、人工耳等。超高分子量聚乙烯被用于制作人工髋关节、人工骨。多孔高密度聚乙烯还用于颅骨缺损修复。

2.3.3　改性

为了改善聚乙烯表面的亲水性，提高血液相容性，将亲水性单体接枝共聚到聚乙烯表面或本体上，或是首先臭氧活化后接枝共聚甲基丙烯酸环氧丙酯（GMA）及α,ω－二氨基聚氧乙烯醇，再与肝素缩合，其亲水性和抗凝血性都得到很大提高。

用碳纤维对超高分子量聚乙烯进行填充改性，以提高其硬度及摩擦学性能。当碳纤维含量增加，复合材料的硬度上升，耐磨性增强；碳纤维可大幅度降低超高分子量聚乙烯在蒸馏水润滑条件下的摩擦系数；超高分子量聚乙烯在干摩擦下的磨损主要表现为黏着、犁沟及塑性变形，而碳纤维填充复合材料的磨损表现为碳纤维的剥离。

2.4　聚丙烯

2.4.1　制备及性能

聚丙烯 polypropylene 为丙烯的均聚物，具有生物惰性、良好的力学性能和化学稳定性。聚丙烯片材对高能辐射敏感，氧气是辐射诱发聚合物链降解的主要影响因素，比表面积较大的薄膜对辐射更加敏感。研究表明，聚丙烯制作的输液容器不像聚氯乙烯容器对药物产生吸附。由于聚丙烯常常用于制作输液瓶，北京燕山石化开发了医用聚丙烯输液瓶专用树脂，并制定了其性能指标（表 6.6-14）。

表 6.6-14　医用聚丙烯输液瓶专用树脂性能指标

项目	指标	分析方法
熔体流动指数（MI）/g·(10min)$^{-1}$	0.9 ~ 1.3	GB 3682—83
屈服拉伸强度/MPa	≥27	GB 12670—90
冲击韧度/kJ·m^{-2}	≥4.5	GB 1843—83
洛氏硬度	≥90	GB 9342—88
维卡软化点/℃	≥120	GB 1633—79
弯曲模量/GPa	1.0 ~ 1.3	GB 9341—00
黄色指数	< －2	GB 2409—80

2.4.2　产品及应用

由于聚丙烯具有价廉、卫生、可以经受高压蒸汽灭菌、易加工成形等特点，其用量仅次于聚氯乙烯，居第二位，占医用塑料总量的七分之一。1992 年仅作为注射器使用的原料，全世界消耗量就达 100 万吨。预计到 2006 年，PP 将占医药塑料市场的 43%，年消耗树脂 5 亿磅。医用聚丙烯主要用于制作输液容器、注射器、各种导管、血液过滤器、输血输液袋和包装材料。我国 2002 年颁布的第一批药包装材料标准（试行）目录中就有由聚丙烯制作的滴眼剂瓶、口服液体药瓶、口服固体药瓶等。聚丙烯单丝由于具有良好的化学、物理力学性能以及生物相容性，广泛用作外科缝合材料，对于十分娇嫩的组织缝合如虹膜缝合，瞳孔散大的瞳孔缘间断缝合也能取得较理想的效果。将医用聚丙烯制成中空纤维膜式人工肺或血管内氧合器治疗呼吸功能衰竭；将聚丙烯编织成网片替代腹壁全层缺损或部分缺损、切口疝、造口旁疝的修补。聚丙烯网片有单股编织的（商品名 Marlex）、双股编织的（商品名 Prolene）、多股编织的（商品名 Surgipro，Trelex），多数报告并发症少，成功率高。对腹股沟疝病人使用美国巴德公司或德国贝朗公司生产的聚丙烯纤锥形充填物及施行疝环充填式无张力疝修补，表明该修补材料组织相容性好，无排异反应，具有一定的抗感染能力。

上海石化公司 2003 年已经将 6 000 t 左右的聚丙烯医用专用料投放市场，取得了较好的社会效益和经济效益。

2.4.3　改性

聚丙烯膜材料抗高能辐射能力差，用茂金属催化乙烯基塑性体和丙烯均聚物的共混能够提高 PP 薄膜辐射后的抗脆化能力。提高的程度直接与共混物中塑性体的含量密切相关。聚丙烯薄膜其他性能也随着塑性体含量的增加而改进。

利用辐射接枝法在聚丙烯膜表面接枝 N－异丙基丙烯酰胺，这样增强了机械强度，可以通过控制温度或 pH 值来调节聚合物的溶胀和消胀，同时固定 RGDS 多肽，这样使得此类复合材料制成的载体既具有控释药物的开关功能，又具有一定的细胞识别功能。



2.5 聚氯乙烯

2.5.1 制备及性能

医用聚氯乙烯（PVC）是指以一氯乙烯为单体、在引发剂的作用下聚合而成的均聚物，不耐高温（使用温度低于70℃），具有强度高、透明度好的优点，可用增塑剂柔软化。PVC价格低、易加工，是用量最大的医用高分子材料。但从1997年到2001年，用于医用市场的PVC每年减少17.4%，这是由于环境的压力和其他因素如废弃物的处理，残余的单体，有限的再利用以及对注塑设备的侵蚀作用等造成的。2003年医用PVC占医用塑料市场比例为28%，到2005年PVC被聚烯烃替代的程度已经达到稳定状态。

医用PVC树脂与通用型树脂的主要差别在于：医用PVC树脂中的氯乙烯单体含量为零或极低（$<10^{-6}$），不含甲苯、氰基团等有毒、有害物质。在国外，PVC树脂在医疗、食品方面的应用早已有标准。澳大利亚于1977年已经制定了《接触食物的塑料材料标准》AS2070，并于1979年重新修订。之后分别在荷兰包装和食品用具部以及美国FDA处登记，并得到西德联邦健康部推荐和英国塑料同盟英国工业生物研究协会的赞许。标准的主要内容见表6.6-15。日本医用塑料协会也于1981年制定了医疗用PVC塑料标准（表6.6-16）。

表6.6-15 澳大利亚的《接触食物的塑料材料标准》国家标准AS2070

试剂	含量
VCM	$<5\times10^{-6}$（凡共聚、均聚树脂，聚乙烯单体占50%以上）
催化剂	<0.25%（过氧化苯甲酰等13个种类）
聚合终止剂	<0.1%（氢等15种化合物）
乳化剂	<3%（13类乳化剂）
悬浮剂	<1%（明胶等9种）
链转移剂	<0.5%（三氯乙烯等13种化合物）

表6.6-16 日本医用塑料标准

组成	聚氯乙烯均聚物
范围	制造输血容器、人工心肺等医用树脂
外观	白色粉末，$P>600$
重金属含量	$<2\times10^{-6}$
VCM含量	塑料制品$\leqslant1\times10^{-6}$
灼烧残渣	<0.05%
加热减量（105℃/4 h）	<1%
急性毒性试验（小鼠）	通过
皮内反应试验（兔）	通过
溶血试验（兔）	通过
热原试验	通过

医用PVC制作的制品多为软制品，在制作过程中通过添加增塑剂来降低材料的硬度。增塑剂分为大分子和小分子增塑剂两类。大分子增塑剂不易渗出，如Hatcol 200（1,3－二氢化－1,3－二氧化－5－异苯并呋喃羧酸接枝的氧化乙醇酸），其渗出量只有小分子增塑剂邻苯二甲基二辛酯（DOP）的1%；尽管如此，小分子增塑剂如DOP是医用PVC加工过程中更常用的增塑剂。已有研究表明，邻苯二甲基酸酯类物质具有一般毒性和致畸、致突变性。在医疗上曾使用PVC袋储存血浆，在4℃保存21天后进人血浆中的邻苯二甲酸酯增塑剂的含量高达50～70 mg/kg，病人输人这种血浆后可引起呼吸困难，肺原性休克等，甚至引起死亡。此外，增塑剂的渗出还会造成制品性能下降，缩短其使用寿命。因此，降低和消除小分子增塑剂的渗出量关系到软质医用PVC使用的安全性和使用寿命。

2.5.2 产品及应用

医用PVC只能用于制造与人体短期接触的制品。软质PVC是常用的医疗材料，这是由于其廉价、柔韧、与透明材料相互粘接容易的优点。但含增塑剂的PVC有增塑剂的迁移、挥发、渗出等问题，因此，使用医疗用无增塑剂PVC，较早有日本积水化学工业开发的PVC-EVA系三元共聚物，具有如下特点：①透明性优异；②不含低分子增塑剂的软质PVC，为颗粒状；③适合作医疗用，食品容器及包装用；④有良好的成形性（挤出、注射、吹塑成形）；⑤有良好的二次加工性（高频加工，溶剂黏合加工）；⑥有良好的耐杀菌处理性等。软质PVC可以制作软管类导管、血液采集器、投药配置、外科挂布、工作裙、手套、覆盖用品等，软质PVC还用于血浆袋及体外循环用血液回路。硬质PVC一般作为医疗容器等大量使用，还可用于人造头盖骨，人造牙齿，人造骨骼，人造关节，人造心脏瓣，注射筒等。增塑聚氯乙烯因加工和经济性好已广泛用来制造人造心脏、人造心肺的体外环路等。上海氯碱化工股份有限公司PVC厂在引进年产20万吨聚氯乙烯装置上，通过改进引发体系、分散体系、改造汽提装置，并采用新型防粘釜剂，开发出了医用级PVC树脂（M－1000）。该树脂白度高、塑化和加工流动性好，彻底消除了甲苯、氰基团等有毒、有害物质，其氯乙烯含量小于4×10^{-7}，完全符合输血器具塑料制品的要求。该项目曾荣获上海市新产品奖、国家级新产品奖、上海市优秀新产品二等奖、上海市质量攻关一等奖等。

2.5.3 改性

目前，PVC的改性可以归纳为三个方面：共混、接枝共聚、表面改性。通过改性不仅可以减少小分子增塑剂的渗出，而且还能同时提高PVC的生物相容性。例如，PVC和聚氨酯的共混物具有很好的力学性能和抗血栓能力，已经被用于制作血液和生物液体的容器。将PVC和肝素进行干混，将所得物料进行挤出生产管材，具有很好的抗血栓性能。将PVC制品直接浸渍在亲水性单体丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸－2－羟乙酯和*N*－乙烯基吡咯烷酮（NVP）中，通过辐射或引发剂引发而在制品表面形成接枝层，大大改进了制品的亲水性，也降低了PVC中增塑剂的渗出。以二苯酮为引发剂，在医用PVC表面光接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯，大大改善了PVC表面的亲水性和血液相容性。PVC已经用来制作人工心脏，为了防止血栓，在人工心脏的内表面涂覆一层厚度为1～300 μm的聚氨酯。将肝素钠与苯亚甲基氯苄铵共沉淀制得的HB涂覆在PVC上以提高其抗血栓性能。此外，等离子体处理也能阻止增塑剂从PVC里渗漏出来。

采用共聚和接枝共聚的方法改性医用PVC，可以获得不加增塑剂就能加工的树脂。如较早开发出的品种氯乙烯－乙烯－醋酸乙烯（EVA）共聚物就具有永久性或结构性内增塑作用，无迁移性，耐老化和耐候性好，抗冲击性好，可以加工成各种硬质、半硬质和软质品。采用氯乙烯－氨基甲酸乙酯共聚可以获得内增塑的聚氯乙烯，但是其制品在使用γ射线进行灭菌消毒时容易变色。因此在配料中常常加入其他的助剂如光稳定剂或其他氯乙烯共聚物和少量聚丙烯、聚偏二氯乙烯和金属氧化物。将氯乙烯和反应性聚酯（由二元羧酸和二元醇反应生成）预混后进行聚合得到的内增塑性树脂，



可用于制作血液和食品包装材料。在氯乙烯聚合体系中加入丙烯（0.5~10份）生产出的树脂制备的医用制品耐γ射线或高压电子束灭菌消毒处理，变色低于额定技术指标。利用SO_2/O_2混合气体等离子体处理医用PVC膜，在材料表面引入磺酸基显著提高材料的抗凝血性能。此外明胶化聚氯乙烯可用于人造心脏。

2.6 聚苯乙烯

2.6.1 制备及性能

聚苯乙烯（PS）是由苯乙烯单体聚合而成的一种无色透明的珠状或粒状热塑性树脂，无色无味，相对密度为1.05，熔融温度为150℃，耐化学药品，加工性能良好。

2.6.2 产品及应用

医学领域主要用于制作各种医疗制品，瓶、注射器、托盘、包装材料以及齿科材料；以PS为主体的大孔隙高分子小球或离子交换树脂可用于血液灌流，以吸附亲酯性的及与蛋白质相结合的毒物，用于高血氨症、高胆红素症及药物中毒的治疗。PS与丙烯腈的共聚物用于制备人工肾、血液透析器的外壳。

2.6.3 改性

通过自由基互穿聚合反应改性得PS/PVC大孔互贯树脂、大孔吸附树脂，再与有机胺反应制得了PS/PVC互贯含氮大孔吸附树脂，对脲酸的吸附率可以达到50%以上，可以清除体液中过量的脲酸。苯乙烯的共聚物的球形树脂经过高温裂解炭化后，可以用来吸附病人血液中的有毒物质，如过量药物以及一些致病性抗体及其免疫复合物。此外，以柔性链PEO为间隔的肝素化聚苯乙烯表面可以提高PS的抗凝血性。

2.7 聚四氟乙烯

2.7.1 制备及性能

聚四氟乙烯（PTFE）是四氟乙烯单体的均聚物，具有极好的耐热性和耐化学品腐蚀性，俗称塑料王。它不受湿气、霉、菌、紫外线的影响，极度疏水，黏性小、摩擦系数极低，是一种无臭、无味、无毒的白色结晶性线形聚合物。PTFE使用温度范围宽（-70~260℃），能够经受反复高温消毒，流变性好。在结构上，聚四氟乙烯中的碳-氟键在空间上呈螺旋形排列，解离能高，耐强酸、强碱、强氧化剂，不溶于烷烃、油脂、酮、醚、醇等大多数有机溶剂和水等无机溶剂，不吸水、不黏、不燃，耐老化性能极佳，自润滑性好，耐磨耗。由于其优良的性能，聚四氟乙烯树脂已经在众多领域获得了广泛应用。

聚四氟乙烯作为医用高分子材料，其化学和生物惰性显示了特有的优越性，可以耐受各种严酷的消毒条件，使用寿命长。由于表面能低，生物相容性好，不刺激肌体组织，不易发生凝血现象，易于成形加工。利用该特点，将聚四氟乙烯（高分子量，$>10^6$；高结晶度，$\eta>98\%$）加入助挤剂，混合均匀并预压成坯料，通过具有一定锥角的口模进行挤压，在剪切力作用下，挤压成棒、管、丝。干燥后去除助挤剂，在小于327℃温度下热处理，再经拉伸即得膨体聚四氟乙烯（e-PTFE）。e-PTFE呈白色、柔软、富有弹性，是一种新型的医用高分子材料，其结构特点是由聚四氟乙烯链节组成，结与结之间由柔韧的细小的纤维连接，纤维沿着结的各个方向延伸。PTFE为六面结晶，分子在其中有规则地折叠排列。拉伸时，在力和热的作用下，片晶与片晶之间界面产生滑移，形成细小的纤维和空间。随着拉伸过程的进行，晶体的片晶改变，变成一个个球形结晶，片晶形成无数根连接节点的纤维，并交织而成多孔网络的结构。e-PTFE在350℃时材料会发生降解，高于425℃每小时损失0.1%的质量，在高温有碱金属催化剂条件下，e-PTTE会熔化分解为氟和氧气，但e-PTFE可以用高压蒸汽消毒（121℃或132℃）三次都不会影响它的质量。在氧气存在的离子射线下e-PTFE会因链的断裂而降解，当离子射线的剂量达到10^2Gy时，e-PTFE的张应力开始下降，达到10^4Gy时张应力下降50%。因此离子消毒法禁用于e-PTFE。尽管如此，各种临床检查用射线不会损伤植入体内的e-PTFE材料，因为检查用射线剂量远小于消毒用剂量。

e-PTFE由于结与结间的纤维为360°走向立体连接，因此抗拉强度非常高。整个材料总体积中聚四氟乙烯接合纤维占15%~20%，空气占80%~85%。纤维的长度决定于气孔直径的大小，从0.5 μm到30 μm不等，结间平均距离22 μm。

e-PTFE组织相容性好，抗血栓性能优良，耐生物老化，容易消毒，加上e-PTFE从0.5 μm到30 μm的微孔，胶原基质、成纤维和毛细血管组织能黏附在材料表面并生长到材料间隙中，但是并不形成纤维囊性结构，植入物在需要时能够完整取出。因此由e-PTFE制作的人工血管远期效果好，制成的人工肺交换膜容易形成抗血栓的假内膜。

2.7.2 产品及应用

在生物医学领域用途广泛。由PTFE制作的人工器官包括人工关节、人工骨、人工喉、人工气管、人工食道、人工胆道、人工尿道和尿管、人工硬膜、人工腹膜、人工腿、人工心脏瓣膜、人工血管等以及人工器官的接头、人工心脏瓣膜的底环、阻塞球、缝合环包布、人造肺气体交换膜、人造肾脏和人造肝脏的解毒罐，体内植入装置导线绝缘层、导引元件、心血管导管导丝钢丝的表面涂层，还被广泛用作血管的修复材料、体外血液循环导管和静脉接头部件、组织修复材料等。

美国"W.L.GORE&AssociatesGmbH"集团生产的PTFE产品已有30多年历史，其产品已普及外科的所有领域。

e-PTFE由美国的Gore公司在20世纪60年代开发研制出来，70年代成功地应用于临床，至今已经有人造血管、人工肺、补片材料等种类规格各异的产品60余种，其商品名称为Gore-Tex。现在除美国外，日本、德国等相继都有自己的e-PTFE制品，中国在1979年研制成功e-PTFE医用制品。应用的领域包括人工血管系统的血管修复、搭桥，外科修补（腹壁疝、横膈膜修补，直肠和子宫脱垂的悬吊及胸壁缺损的修复等），矫形整容外科（鼻成形及加高，下颌骨修复，悬吊治疗面瘫，上睑下垂，额部、面颊、口内软组织缺损等的重建等）等。在临床上矫形整容外科应用的e-PTFE材料有两种，一是单纯由e-PTFE做成的片状、条索状材料及缝线，有良好的弯曲性能及柔软度；另一种是由氟化的乙烯丙烯加强的e-PTFE做成的片状及成形材料，强度更好并同时还能够保持其柔软度。

几种典型的e-PTFE制品如下。①胃镜钳导管管体。e-PTFE和橡胶塑料薄膜组成胃镜钳导管，用于对人体内的胃、肠进行观察，活检取样，胃内取异物，息肉摘除等，能做到操作自如，使病人免受不必要的痛苦。管体与人体接触不发生炎症和异物反应，不会致癌，还具有独特的耐瘪性能。既可随意弯曲变形，手术操作时又能保持所需的形状。在我国该制品是1984年由上海市塑料研究所研制成功，当时是为了摆脱日本欧林巴顿公司垄断市场的窘境。②过滤膜。它可任意弯曲弯折180°不会断，可以折成锥体放入漏斗，用作滤布在压力下过滤而不破裂。具有疏水性，耐化学腐蚀，用于细菌过滤，血清过滤，病毒分析。③人造血管。其特点是血液不易堵塞管道，不亲水，不黏，不漏血并具有抗血栓性能。人体组织细胞和毛细血管能够长人，形成伪内膜。保存及杀菌容易，容易合缝，不会裂开，手术方便，长



期使用也不会产生动脉瘤和瘪塌。④心脏修补片。是无纺型高分子材料，各向基本同性，无正反之分，可以裁成任何形状而不会边缘松脱、散开，柔软，强韧富有弹性。抗血栓性能优良，手术时易缝合，不漏血，毋需进行凝血处理，安全可靠。用于心脏房间隔和室间隔缺损的修补，心脏流出道扩大及动脉狭窄的整形，以及其他部位组织缺损的修补等。

上海市塑料研究所研制的 e－PTFE 有 20 余种品种规格，其制品的性能指标见表 6.6-17、表 6.6-18、表 6.6-19。

表 6.6-17　医用 e－PTFE 制品的性能指标

品名	最大孔径/μm	孔率/%	爆破压力/MPa	抗压瘪性能/g	拉伸强度/MPa	耐瘪性
直形 e－PTFE 血管	10～30	50～70	0.1～0.4	—	—	—
丝增强 e－PTFE 血管	10～25	50～64	—	300～1 500	—	—
e－PTFE 心脏补片	6.0	50～60	—	—	横向≥2.5	—
e－PTFE 胃镜钳导管管体	—	—	—	—	≥8	管体不允许凹瘪
e－PTFE 人工气管	—	30～50	—	—	≥14	—

表 6.6-18　管状 e－PTFE 制品规格

品名		规格	
		内径/mm	长度/mm
人造血管	直形 e－PTFE 血管	3，4，6，7，9.5	200～500
	丝增强 e－PTFE 血管	6，8，10，12，14，16，18	200～450
内窥镜钳导管	e－PTFE 胃镜钳导管	2.9	1 500
	e－PTFE 肠镜钳导管	3.3	1 500
	e－PTFE 十二指肠镜钳导管	2.1	800～1 500
人工气管		8.8，12，14	200～400

表 6.6-19　e－PTFE 心脏补片规格

品名	厚度/mm	长×宽/mm
e－PTFE 心脏补片	0.5，0.8	30～120×30～120
e－PTFE 软组织补片	—	100×50，300×80
e－PTFE 垫片	—	500×30～60

2.8　聚丙烯酰胺

2.8.1　制备及性能

聚丙烯酰胺（PAM）是由单体丙烯酰胺（acrylamide，AM）聚合而成的聚合物，系水性高分子，有粉状、胶体、水溶液、乳液等形态。PAM 本身无毒，生物相容性良好，但是其中残留的单体 AM 具有使神经肌肉功能失调的毒性，并对皮肤有刺激性。因此医用 PAM 中残留单体含量不得超过 0.05%。通常，PAM 在 50～60℃下溶解于水，水解度为 5～35。PAM 的溶解可在适度水解下进行，水解度越大越容易溶解。由于 AM 存在双键和酰胺键，在聚合过程中，发生酰氨基团的水解、酰化、烯醇解；链自由基的链转移产生交联，使 PAM 高分子结构中包含支链和亚胺桥为主的交联结构。交联度适度则分子量高且易于溶解；交联多则产物不溶解。

聚丙烯酰胺水凝胶（polyacrylamide hydrogel，PAHG）是大分子结构排列成网状的三维结构，呈无色、无味、透明均匀的胶冻状，pH 值为 6.7～9.0。PAHG 由于丙烯酰胺亲水基团的存在呈现亲水性强的特点，而聚合物分子的三维网状结构使其具有不溶性和溶胀形状稳定性。在常温和恒温 37℃下，PAHG 化学结构不发生变化，也不分解产生单体丙烯酰胺，不易变形、容积稳定、不受温度和大气压变化的影响，因此是一种化学性能稳定的高分子材料。

PAHG 生物相容性良好，无胚胎毒性、无致癌性、不含致热源，无过敏反应及急慢性炎症发生。PAHG 植入人体软组织后纤维包膜很薄，仅有少量含丰富血管的结缔组织在其周围或内部，对周围组织不产生影响，不分解，在排泄物中也不含凝胶微粒。是可以长期植入体内而不会产生有害物质的生物惰性材料。但是也有研究表明，PAHG 可能对细胞和肾脏有不同程度的毒副作用，表现为肾脏髓质内毛细血管充血、出血及炎性细胞浸润，肾小管上皮细胞肿胀、变性坏死、脱落、腔内有管型形成；在回抽时只能抽出部分水凝胶，难以完全取出；虽未发现排异征象，但临床上出现局部皮肤过敏、破溃而造成畸形。因此国家药品监管局已经发出通知，要求该产品自 2003 年 1 月 1 日起只限于在具有整形外科手术条件的三甲以上医院使用，并在产品说明书中增加或完善有关禁忌症、副作用、注意事项、使用方法等方面的内容。

2.8.2　产品及应用

PAM 具有黏合性和絮凝性，可作为医用黏合剂和合成生理黏液。聚丙烯酰胺还可用于血液灌注的活性炭包裹微囊。由于 PAM 在水中的减阻性能，生物材料表面接枝 PAM 可以获得在干燥环境中不滑、在体液作用下材料表面具有润滑性的特性。

PAHG 具有良好的生物相容性，作为软组织填充剂在颌面修复、整容以及隆乳方面已经应用于临床。PAHG 作为注入软组织可得到稳定的功能和美容效果，于 1987 年开始作为软组织充填材料，应用于面部、乳房、四肢及男女性器官整形美容，乌克兰批准时间为 1993 年，俄罗斯批准时间为 1995 年。该产品于 1997 年底从国外引进，1998 年初由中国国家医药监督管理局器械司组织专家论证并获得临床应用批准。2000 年，我国自行生产的应用于人体软组织充填的医用高分子材料聚丙烯酰胺水凝胶（注册名称为奥美定）上市并应用于整形美容临床。

2.8.3　改性

聚丙烯酰胺水凝胶与琼脂混合（3～4:1），其商品名是 Geliperm，用作软组织植入物，可填充乳房等。

2.9　聚丙烯腈

2.9.1　制备及性能

聚丙烯腈（PAN）是由丙烯腈单体在溶剂中、催化剂作用下通过悬浮聚合制成的化合物，相对密度为 1.14～1.17，白色粉末。PAN 容易通过沉淀法纯化，并具有良好的成膜性能和纺丝性能。纯 PAN 具有极好的透气性和耐化学品性能。同时，氰基为极性基团，具有亲水性，在共聚物中能够与其

他基团形成氢键。聚丙烯腈主要用于血液净化。为了改善溶质和水的通透性，往往采用共聚、化学修饰、膜拉伸或非对称膜等方法制膜。

2.9.2 产品及应用

PAN可用于制作人工血管，也可制作中空纤维用于血液透析和腹水超滤器。聚丙烯腈基高分子膜是丙烯腈与2专甲基丙烯基磺酸钠的共聚物，由此制作的透析器已用于临床。聚丙烯腈膜较适于中分子物质的除去，例如AN－69对相对分子质量在1 000～2 000之间的中分子物质的通透性优于铜氨膜150PT。

2.9.3 改性

为了改善PAN的疏水性，提高其血液相容性，通常使用丙烯腈与亲水单体共聚。改性后的PAN制作的人工血管、透析膜或超滤膜的生物相容性更好。丙烯腈与单体如乙烯磺酸、甲基丙烯酸二甲胺乙基酯的共聚物膜在发展中。PAN纤维经过高温碳化后制成碳纤维。PAN中空纤维经过高温碳化后制成中空碳纤维，具有微孔结构，其性能更出类拔萃。PAN碳纤维的生物相容性好，可用于制作吸附型人工肾、人工肝吸附装置。碳纤维材料或纤维增强的复合材料适用于制作人工心脏瓣膜、人工关节、人工肌腱、跟腱、韧带、牙槽骨、下颌骨、假牙以及假肢等。用PAN碳纤维增强材料制成的X射线诊疗机对X射线透过率高、放射能损小，结构强度高。PAN中空碳纤维在处理血液灌流及一些急性中毒（如农药中毒、气体中毒）等方面将发挥重要作用。

2.10 聚乙烯醇

2.10.1 结构与性能

聚乙烯醇（PVA）是由聚乙酸乙烯酯水解制成的一种高分子化合物，呈白色或微黄色的粉末或颗粒，溶解于水及甘油、乙二醇、乙二酸、二甲基亚砜等强极性溶剂，不溶解于乙醚、氯仿等一般有机溶剂及硫酸、盐酸等。PVA在水中的溶解度随醇解度的增加而降低：低醇解度的PVA易溶解于20℃的水中；高度醇解或完全醇解的PVA在冷水中溶胀，到60℃以上才较快溶解。PVA在水中的溶解度还随分子量的增加而降低：高分子量PVA水溶液的黏度随时间的延长而上升，最终出现凝胶化。

PVA低毒或无毒，可以用于口服。其安全性要点如下。①PVA的急性口服毒性非常低：LD_{50} = 15 g/kg体重～20 g/kg体重；②口服PVA被肠胃吸收极少；③当口服PVA后，在体内无积累；④PVA不诱导机体突变；⑤对老鼠口服无不利影响的级别是5 000 mg/（kg体重·天）×90天，同时在此剂量下繁殖两代，这是生物试验中最高的试验剂量。PVA的血液相容性好，30 000以下分子量的PVA对机体无毒、无刺激、无过敏反应；50 000以上分子量的PVA如果长期使用则对肝脏和肾脏有损害。

PVA通常不能降解，能对PVA起作用的微生物品种极少，PVA在人工培育的真菌镰刀霉（*Fusariumlini*）作用下，最终被生物降解生成二氧化碳和水。

2.10.2 产品及应用

PVA在生物医学上有多种用途，可以加工成纤维、中空纤维薄膜、水凝胶等形态，可以制成人工气管、人工食道、人工尿道、人工脂肪、人工血浆、药膜、药物缓释和固定化酶的载体、人工玻璃体等。PVA水凝胶由于生物相容性好，与人体玻璃体的物理常数接近，非常适合于制作人工玻璃体。2003年美国FDA已经批准BioCure公司的PVA栓塞微球（商品名Bead Block）上市。这种微球可以用于治疗多血管性肿瘤和动脉变形。PVA溶液经过反复冷冻－融化、真空脱水及辐照交联处理后，可以制成人工软骨。以戊二醛为交联剂，用反相聚合的方法制备珠状交联聚乙烯醇，对胆红素具有较好的吸附动力学性能。此外，PVA还可以作为导管等医用制品材料表面的润滑涂层。

2.10.3 改性

PVA与其他材料的复合可以克服其本身力学性能弱的缺点，如PVA与羟基磷酸灰石复合，可以使其力学强度和润滑性提高，同时其应力松弛性能也更接近天然软骨的黏弹性；PVA－壳聚糖复合膜的透气率得到了提高；PVA和海藻酸钠复合物柔韧具有弹性。能对PVA起作用的微生物品种很少，生物可降解性是限制其使用的最主要原因之一。用生物降解材料与PVA结合形成可以生物降解的材料，例如，将聚乳酸（PLA）与PVA熔融混合，其挤出膜有良好的相容性，其生物可降解性也大大优于纯PVA膜；利用PVA水凝胶的高含水量，像细胞组织的弹性和较好生物相容性，将PVA应用于细胞组织工程，如，用可降解和可光交联的聚乳酸接枝PVA，在溶液中反应形成可降解网络，制成以PVA为基础的水凝胶骨架工程心脏阀。在PVA主链上接枝聚乳酸与乙醇酸的共聚物，制备微球形PVA－g－PLA接枝物作为亲水性可降解的代血浆。聚（3－羟基丁酸）（PHB）和PVA的混合膜、PVA和骨胶原的水解产物（CH）熔融挤出膜都具有生物降解性。

2.11 聚乙烯吡咯烷酮

2.11.1 制备及性能

聚乙烯吡咯烷酮（PVP）是*N*－乙烯基－α－吡咯烷酮在引发剂作用下通过溶液聚合或悬浮聚合制得的线形聚合物，是一种白色或微黄色粉末。PVP是一种非离子型水溶性高分子，在水中有很高的溶解度，甚至重均分子量达1 100 000的PVP在水中仍然可以溶解。PVP水溶液的黏度在较宽范围基本上不受pH的影响，仅在极限的情况下会有较大变化：浓盐酸会增加溶液的黏度，浓碱会使PVP发生沉淀。溶液黏度用特性黏度值*K*来描述，*K*值与重均分子量M_w之间具有一定的关系（见表6.6-20）。几种市售PVP的M_w重均分子量、M_n数均分子量与*K*值的关系列于表6.6-21。

表6.6-20 PVP特性黏度值*K*与重均分子量M_w之间的关系

K	12	17	25	30	60	80	90
M_w	2 500	10 000	25 000	40 000	350 000	900 000	1 100 000

表6.6-21 不同*K*值PVP商品的分子量对照

牌号	黏均分子量M_v	重均分子量M_w	数均分子量M_n	w/n
PVP K12	3 500	2 500	1 300	1.9
PVP K17	10 000	9 500	2 500	3.8
PVP K30	40 000	49 000	10 000	4.9
PVP K90	700 000	1 100 000	360 000	3.1

PVP水溶液的黏度与其浓度成近似线形关系（表6.6-22），其斜率随*K*值增大而增大。在大部分情况下PVP溶液为非触变性的，且具有很短的松弛时间，但当浓度很大，分子量很高时，如对于PVP K90的浓溶液，则可以观察到一定的结构黏度；提高剪切力时，黏度下降。

表6.6-22 不同浓度PVP K90水溶液黏度与温度的关系

温度/℃	不同PVP溶液浓度条件下的黏度/mPa·s			
	2.5%	5.0%	10%	15%
25	9.3	42.0	250	940



续表 6.6-22

温度/℃	不同 PVP 溶液浓度条件下的黏度/mPa·s			
	2.5%	5.0%	10%	15%
30	8.1	37.5	210	820
40	6.3	29.5	160	650
50	5.0	24.0	120	510
60	4.1	20.0	76	405
80	2.9	15.0	52	295

PVP 分子中既有亲水基团，又有亲油基团，其水溶液能够与纤维素衍生物水溶液相混溶，与阴离子物质、阳离子物质、有机酸、表面活性剂等具有很好的相容性。PVP 除了溶解于水外，还可以溶解于极性溶剂如低级醇、酸、酰胺、卤代烃、酯、酮、四氢呋喃等，但是不溶解于环己烷、苯、乙醚、乙酸乙酯等较弱的极性溶剂。

市售的颗粒状 PVP 堆密度与分子量及干燥方法有关。据 BASF 公司报道：当 K 值小于 30 时，堆密度为 0.4~0.6 g/mL，PVP K90 的堆密度为 0.11~0.25 g/mL，不溶性 PVP 则为 0.28~0.38 g/mL。GAF 公司的 PVP K30 的堆密度为 0.3 g/mL。

PVP 的化学稳定性较好。PVP 固体很稳定，在 100℃的空气中加热 16 h 无变化。当在空气中加热到 150℃，或与过硫酸铵混合并在 90℃下加热 30 min 则发生交联，不再溶于水。用紫外光、γ 射线照射 PVP 并存在偶氮类化合物、氧化剂如过氧化氢、重铬酸盐时，则交联而生成稳定的凝胶。长时间的研磨会导致固体 PVP 的降解。

PVP 生物学性能良好。PVP 具有优良的生理惰性，在体内不降解，不参与人体新陈代谢，又具有优良的生物相容性，不刺激皮肤、黏膜、眼。由于分子中吡咯烷酮结构的存在使其水溶性、对某些小分子物质的络合能力以及能够被某些蛋白质的沉淀剂如硫酸铵、三氯乙酸、丹宁酸和酚类所沉淀等特性与蛋白质相似。但 PVP 在水溶液中不像蛋白质那样保持原有的紧密构型，而是像通常具有柔性链的聚合物那样在水中以散乱的螺圈构型存在，这种螺圈的尺寸依赖于分子量。如以其尾端到尾端的距离来度量它们的尺寸，在氯化钠水溶液中，它们的大小在 1~100 nm 之间。当分子量为 30 000 时，其螺圈尺寸为 7 nm，这时可以通过人体肾脏毛细管被排除。因此，通常认为人肾小球滤过 PVP 的分子量上限约为 25 000，大鼠通过胆汁排泄清除 PVP 的分子量上限为 6 000~10 000。

PVP 对人体安全无毒，不致敏，不致畸。在正常剂量下长期用药，也未发生组织损伤。对人体不具有抗原性，也不抑制抗体的生成，人体可从消化道、腹下、皮下及静脉途径接受，未发现对人有任何致癌作用。PVP 不被肠胃道吸收。在非肠胃道医药中低分子量的 PVP 很容易从肾系统排出，而高分子量的 PVP 排出速率慢。经急性静脉注射毒性试验 LD_{50}为 12~15 g/kg；大鼠口服毒性试验 LD_{50} 为 100 g/kg；慢性口服毒性试验，用 1%~3%的 PVP 的饲料喂养狗和鼠 24 个月，未见中毒症状。

2.11.2 产品及应用

PVP 在生物医学领域的应用主要包括以下几个方面。第一，由于 PVP 对水和离子保持稳定作用，与血液有良好的相容性，能够使血液维持适当的渗透压和黏度，因此可作为人工血浆，但是它无输送氧气和二氧化碳的能力，对于急性大量失血或烧伤引起的休克有显著作用。德国的 Perison、法国的 Subtosan 等在第二次世界大战中及其后的时间作为血浆增容剂大量使用。第二，未交联的 PVP 与非水溶性聚合物在一定范围和一定比例条件下共混，不会发生明显的相分离，因此可用于制作隐形眼镜。用 PVP 制作的隐形眼镜具有吸水率高、透气性高的特点。第三，PVP 在医药制造业中是重要的辅料之一，应用非常广泛。PVP 可以作为注射药物如抗生素类的稳定剂；在低温储存血液时，PVP 可以作为红细胞的稳定剂，防止红细胞在低温下被破坏；PVP 也可以作为酶和热敏物质的稳定剂。K-25、K-30 还常用作口服药物中的增溶剂和稳定剂，阻止互不相溶的物质从水溶液中析出。K-25、K-30 和 K-90 等都可以作为悬浮稳定剂稳定各种药物悬浮液。PVP 与不溶性药物结合，可以提高其溶解能力。交联的 PVP（kollidon CL）被用作药片溃散剂。PVP 可以用作结晶抑制剂，能够阻止像糖这样的物质从药液中结晶析出。PVP 还可以作为片剂糖衣成膜剂、胶囊剂的助流剂、液体制剂及着色剂的分散剂、眼药去毒剂和润滑剂等。利用 PVP 能够与许多化合物络合的性质，使 PVP 与抗生素、麻醉药等络合后可以增强其药理作用并延长用药疗效。PVP 与 I_2 的络合物 PVP-I_2 杀毒剂（商品名为 Povidon-I）保留了 I_2 的全部灭菌性质，几乎无刺激性和过敏性，不污染皮肤和衣物，无碘气味，比 I_2 的急性毒性小 10 倍。市场上出售的成品根据用途的不同有两种型号：PVP-I 30/06，PVP-I 17/12，主要基材分别是 K-30 和 K-17。气态的 ClO_2 是消毒液的有效成分，但是极容易从溶液中逃逸，使消毒液失去杀菌能力。加入 PVP 后，能够有效地防止 ClO_2 的逸出，延长了消毒液的使用寿命。此外，PVP 对某些毒素具有解毒作用，如对破伤风病毒、白喉病毒和肉毒中毒等具有解毒作用，对尼古丁的氰化钾等可以降低其毒性。PVP 还可以作为药物缓释的材料。总之，PVP 在医药制药方面的作用极其广泛，其用量已经占到 PVP 总量的 40%左右。

1995 年 3 月国家卫生部已正式批准聚维酮 K-30（PVP K30）为新辅料，向浙江省化工研究院等颁发了新药证书（西药二类）和生产批准文号，国产药用级 PVP 的生产、供应成为现实。医药级 PVP 的国产化将大大推动我国 PVP 在医药中的应用研究和技术开发。

2.11.3 改性

PVP 与天然合成纤维素结合制成血液透析膜，用于人工肾。PVP 复合材料制作的外伤包扎带可以作为烧伤或创伤伤口的敷料，具有屏蔽细菌并以水凝层携带药物向伤口释放的作用。

2.12 聚酯

2.12.1 结构与性能

医用聚酯主要是指聚对苯二甲酸乙二酯（PET），别名涤纶，熔点 255~260℃，吸水率为 0.13%。PET 不溶解于一般的有机溶剂，耐化学品性能优越，耐应力开裂性好，属于惰性生物材料，具有良好的生物相容性，能用高压蒸汽消毒灭菌，在生物体内可保持长期的力学稳定性和化学惰性。

2.12.2 产品及应用

在生物医学领域，PET 可用于制作多种人工器官如人工心脏瓣膜、人工膀胱、人工喉、人工食道、人工气管、人工腱、人工皮、人工硬脑膜片等，PET 也可作为修复材料如心血管修复材料、疝修补材料。美国商品名 Dacron。PET 经过熔融纺丝成纤维编织的人造血管在植入体内后，细胞可以渗入纤维间隙增殖，在人工血管的内壁生成假内膜从而起到抑制血栓形成的作用。以涤纶制造的人工血管，分为针织和梭织两种结构。管子的直径，与人体本身的血管相近。手术时血管以针线缝合。新一代的人工血管材料采用纤维和生物材料的复合体，临床效果更佳。

此外，PET 还可用作手术缝合线、弹力绷带以及作为阻



隔芳香成分挥发的药包材料。

2.12.3 改性

对医用 PET 的改性，可分为对本体材料的改性和对 PET 材料的表面改性两个部分。在合成 PET 时加入少量含有叔胺基的二元醇，得到的聚酯再进行肝素化处理，可以大大提高其血液相容性。在合成 PET 时加入苹果酸与羟基乙酸和乳酸共聚合，得到含羟基的共聚酯，可以连接药物分子。在 PET 表面共价接枝 PEO/PEG 可以提高材料表面的亲水性、降低蛋白质吸附；使用离子束、等离子体处理 PET 表面可以提高材料表面的亲水性，改善生物相容性；用氮气等离子体改性 PET 表面，在提高材料表面亲水性的同时，其抗细菌黏附能力也有一定的提高。

除了 PET 外，类似的医用聚酯还有聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）。美国 Ticona 公司在 2002 年又公布了四个医用 PBT 聚酯的牌号 Celane MT，都被 FDA 认可，能用于药品加工和输送系统、医药设备部件和包装。PBT Celane MT 牌号具有极好的抗蠕变性、尺寸稳定性和加工性，在良好的耐酸性、耐极性和非极性溶剂中，可以使用 α 射线消毒，适合作精细结构部件，如药品输送后加工系统以及过滤器部件、设备外壳等。

2.13 聚丙烯酸酯

医用聚丙烯酸酯是指以丙烯酸酯为单体的均聚物或共聚物，结构如下

$$\left[CH_2 - \underset{R}{\overset{COOR'}{C}} \right]_n$$

当 R、R′不同时，聚丙烯酸酯为不同的聚合物，其性质也各不相同，包括各种聚丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或取代丙烯酸酯经均聚或共聚而成的树脂。常见的医用的有聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），俗称有机玻璃；聚甲基丙烯酸羟乙酯（PHEMA），为亲水性有机玻璃；聚氰基丙烯酸酯等。前两种具有生物惰性，生物相容性好，无毒、无致癌、致畸、致突变作用，易灭菌消毒，机械强度好；后一种作为医用粘接剂和药物释放载体材料，广泛用于生物医学和医疗卫生领域。

2.13.1 聚甲基丙烯酸甲酯

当 $R = CH_3$，$R' = CH_3$ 时，称为聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），具有生物相容性好、力学性能好、性能稳定等优点。

PMMA 可以用来制作硬质接触眼镜片、人工晶状体、齿科修复填充剂、骨水泥；用玻璃纤维增强的聚甲基丙烯酸甲酯/羟基磷灰石（HA）复合材料在骨科修复中具有很好的应用前景；用碳纤维增强的聚甲基丙烯酸甲酯可制作成人工颅骨板作为修补颅骨损伤的材料，聚甲基丙烯酸甲酯制作的透析膜在透析过程中对红细胞的免疫功能影响比铜仿膜、聚砜膜小，血清肿瘤坏死因子 α（TNF_2）和细胞介素 6（IL－6）升高的幅度小，是慢性尿毒症维持性血液透析患者治疗的一种既安全又有效的透析器之一。使用亲水性单体如丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等与甲基丙烯酸甲酯共聚或对 PMMA 进行亲水改性，可以获得性能更好的透析膜。

1997 年 Mc Clelland 等报告聚甲基丙烯酸甲酯（polymethylmethacrylate）和聚甲基丙烯酸甲酯与胶原混合（Artecoll）作为注射性填充剂应用于临床。由乙烯基吡咯烷酮－甲基丙烯酸甲酯共聚物（PNVP－MMA）制作的软接触性眼镜，具有吸水率更高的特点。

下面是几个应用示例。

1）骨水泥，也称作为骨固化剂，是一种以聚甲基丙烯酸甲酯为主，常温下自固化高分子材料，主要用于骨外伤治疗。商品化的 Palacos、Simplex P 都是该类骨水泥。骨水泥是由 PMMA 粉剂和甲基丙烯酸甲酯单体（MMA）液体构成，使用时通过聚合反应固化。在临床使用中可分为面团型和注射型两种。面团型是将骨水泥包装中的粉剂和液剂混合，发生自聚反应呈面团状时，人工植入需要固化的部位。注射型骨水泥组成基本与面团型相似，是改性 PMMA 粉和 MMA 液双剂型产品，但混合后黏度低。由于流动性好可充满骨骼和植入物的孔隙，可用注射方式充填，因此手术简便。

2）义齿基托树脂，通常由粉剂和液剂两部分组成，粉剂的商品名为牙托粉，液剂的商品名为牙托水。牙托水由甲基丙烯酸甲酯（MMA）、交联剂（少量）、阻聚剂（微量）、紫外线吸收剂（微量）组成；牙托粉由甲基丙烯酸甲酯均聚粉和共聚粉、着色剂（镉红、钛白粉）等组成。在使用过程中将牙托粉和牙托水按一定比例调和后，将其填入义齿阴模腔内，根据不同的添加剂，采用不同的固化方式，如热固化、光固化、微波固化及自凝。

3）塑料牙，利用 PMMA 透明性好，光泽度高，韧性好，成形容易，与牙托材料黏合性好等优点，制作塑料牙。但聚甲基丙烯酸甲酯假牙强度低、硬度小及耐磨性差。为改良 PMMA 硬度及耐磨性，常用其他丙烯酸 MMA 共聚或对 PMMA 进行交联处理。工厂通常采用模塑成形、浇铸成形、注塑成形等方法制作。

2.13.2 聚甲基丙烯酸羟乙酯

当 $R = CH_3$，$R' = CH_2CH_2OH$ 时，称为聚甲基丙烯酸羟乙酯（PHEMA），俗称亲水有机玻璃，是制作软接触镜片的材料之一，具有亲水性与润湿性好、柔软、富有弹性的优点，但透氧性较低。用含有机硅的单体与其共聚形成透氧性水凝胶软接触镜，含水率 52%，透氧性提高 4 倍，可连续戴用一周以上无刺激症状。用 PHEMA 粉末与聚氧化乙烯形成的凝胶薄膜或 PHEMA－Ⅲ型胶原的复合物，可用作烧伤敷料。这种敷料薄膜透明，有渗透性，可塑性好，质地柔软，使患者活动自由；并可与抗生素协同使用，有抑制微生物生长的作用。适用于中、小面积Ⅱ度或Ⅲ度烧伤，为烧伤创面处理提供了一种新的治疗方法。

在口腔医学方面，PHEMA 水凝胶可用作软衬层材料，具有良好的生物相容性、安全性。以交联 PHEMA 树脂为载体，以已二胺和多胺为功能基制备的吸附剂可以吸附胆红素；在聚氨酯表面接枝 PHEMA 可以制得具有良好力学性能和优良血液相容性的医用高分子材料。

PHEMA 作为介入疗法栓塞剂材料。介入疗法是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新型治疗方法，其中血管栓塞术是介入疗法的重要组成部分，广泛用于心脑血管疾病，肝、肺、肾肿瘤治疗等领域。将聚甲基丙烯酸羟乙基酯制作成球状微粒，又称微球栓子，是栓塞剂的一种，通过特制注射器注入到癌变组织的血管中，由于吸收血液中水分而溶胀，堵塞血管，切断癌细胞的营养供应而使癌细胞死亡，达到治疗目的。

2.13.3 其他聚甲基丙烯酸酯

带有长侧链的聚甲基丙烯酸烷基磺酸酯具有类似肝素的作用，表现出良好的抗凝血性能。用带有叔氨基的聚丙烯酸酯经过烷基化成高分子季铵盐，容易与肝素中的磺酸基结合，用于抗凝血表面改性。带有长侧链的聚甲基丙烯酸活性酯还可以在温和的反应条件下固化酶或者连接活性肽，作为生物制剂。二甲基丙烯酸三甘油酯（TEGDMA）或其他低黏度双官能团或单官能团丙烯酸酯可以作为牙本质胶黏剂。聚甲基丙烯酸甲酯接枝十八烷基聚氧乙烯具有诱导吸附白蛋

白，形成白蛋白原位复合生物医用功能材料；带长臂侧基的聚甲基丙烯酸活性酯，通过连接酶或多肽等生物活性物质，可以形成功能生物材料。

已经在临床上使用的聚甲基丙烯酸酯双酚A甲基丙烯缩水甘油酯（Bis－GMA）是早期使用的龋齿填补剂，但是其黏合性能欠佳，在树脂与齿组织的缝隙间会产生二次龋蚀。现在使用的Bowen发明的齿科填补树脂是基料为双酚A和甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物（BiA－GMA），并且添加多官能团的单体和无机填料制成的填补材料。由于基料单体分子结构中具有双官能团，聚合时放热少，体积收缩小，聚合后为体形结构，膨胀系数小；并且分子同时具有亲水基团，提高了黏结性。这种填补材料增加了表面硬度，其耐磨性和抗水性也得到了改善。

甲基丙烯酸－2－羟基－3－萘氧丙基酯（HNPM）分子中亲水性的羟基对牙釉质能很好地润湿，萘基可以提高黏结层的耐水性，常用于牙矫正黏合。甲基丙烯酸乙氧基烷基磷酸酯（Phenyl－P）分子既具有亲水基团又具有疏水基团，对牙质材料具有黏合性，并且生物相容性良好，常用作齿科粘接剂。结构类似于BiA－GMA的一种新的双功能团单体，双酚－S－双（3－甲基丙烯酰氧基－2－羟丙基）醚具有更高的粘接强度和反应活性，作为齿科填补树脂的特点类似于BiA－GMA、聚α－氰基丙烯酸酯。

2.13.4　聚α-氰基丙烯酸酯

当R＝CN，R′为各种基团时，称为聚α-氰基丙烯酸酯，是由α－氰基丙烯酸酯单体在微量水分引发下快速进行阴离子聚合而生成的无色透明聚合物。聚α－氰基丙烯酸酯属于极性极强的聚合物，溶解于强极性溶剂，如二甲基甲酰胺、硝基甲烷、乙腈等；聚合物在180℃以上分解，在－80℃至软化点温度范围内均有较高的抗拉强度。

聚α－氰基丙烯酸酯的性能在很大程度上取决于酯基结构中的烷基（表6.6-23）。

表6.6-23　几种聚α-氰基丙烯酸酯的性质

聚α－氰基丙烯酸酯的酯基	表面张力 /10^{-5} N·cm^{-1}	收缩率 /%	冲击强度 /J·cm^{-2}	抗拉强度 /MPa	剪强度 /MPa	相对密度（d_4^{20}）	折射率（20℃）
甲酯	37.41	16.3	0.3	33.1	22.0	1.314	1.443
乙酯	34.32	14.1	0.3	25.5	13.7	1.230	1.486
丙酯	32.80	13.9	0.6	19.2	10.5	1.170	—
丁酯	31.11	13.4	0.5	16.8	4.5	1.145	—

由于α－氰基丙烯酸酯单体能与蛋白质的氨基酸牢固结合，使得它能应用于黏合机体组织，用作医用黏合剂。α－氰基丙烯酸酯黏合剂是一类黏合速率极快的黏合剂，单组分、无溶剂，粘接时无需加压，常温固化，固化时间为5～180 s，粘接后无需特殊处理，是迄今为止临床上理想的外科黏合剂。

在黏合机体组织时，粘接速率不仅与α－氰基丙烯酸酯单体本身的聚合速率有关，而且还与被粘接物的环境有关。通常，α－氰基丙烯酸酯酯基结构影响聚合速率，随酯基碳链的增长和侧链碳原子数目的增加聚合速率下降。因此，α－氰基丙烯酸甲酯的聚合速率最快，随着酯基的增大，聚合速率降低。但是在黏合机体组织时聚合速率最快对组织的刺激性也最大，使细胞坏死与变性的比率变大。酯基增大，对组织的刺激性却减少。被粘物的性质和环境也大大影响粘接速率。在水、生理盐水、葡萄糖水溶液中，α－氰基丙烯酸甲酯、乙酯和丙酯的黏合速率较快，而在血清、淋巴液、乳汁中，更长链的酯如α－氰基丙烯酸丁酯和辛酯的黏合速率更快。

聚α－氰基丙烯酸酯尽管是C－C聚合物，却是生物可降解的，这是由于在同一碳原子上既连有氰基又连有酯基的结构特点。降解的机理既可以是聚合物主链C－C键水解断裂，生成甲醛和聚α－氰基丙烯酸酯残链，又可以是酯的水解，生成聚（α－氰基丙烯酸）和对应一元醇。水解受碱与酶催化，水解速率随pH降低而减缓。水解产物水溶性的聚α－氰基丙烯酸在组织中不积累，随尿液排泄。随着烷基酯碳链的增长，水解越慢，而且水解属表面腐蚀型，因此水解速率与材料比表面积有关。聚α－氰基丙烯酸酯虽然在可降解方面优于其他主链C－C聚合物如聚乙烯、聚丙烯等，但由于其降解产物复杂，其毒副作用可能会最终制约其在医药领域的应用。有研究表明其具有不可忽视的肝细胞毒性，但也有报道其毒性很低，甚至无毒。

通常，α－氰基丙烯酸长链酯与短链酯相比除了对组织的刺激性小、使细胞坏死与变性的比率低，还有体内分解速率慢、抗菌能力弱的特点。聚α－氰基丙烯酸甲酯在人体内约4周左右开始分解，15周左右可全部水解完；其丁酯则在16个月后仍有残存聚合物。分解后的产物大部分被排泄，少量被吸收。

因此，在实际使用中，除了根据被粘接对象、使用环境和使用目的选择合适的品种外，还可以将不同长度碳链的酯结合起来，以达到粘接速率快、组织反应轻、生物分解快的使用效果。

自1959年美国EASTMAN KODAK公司首次推出了聚α－氰基丙烯酸酯快速粘接剂Eastman 910之后，这种类型粘接剂已应用于临床的许多领域（表6.6-24）。常用的α－氰基丙烯酸酯有甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、异丁酯、戊酯和辛酯。

表6.6-24　α－氰基丙烯酸酯粘接剂的主要临床应用

序号	用途
1	食道、胃、肠管、胆道等消化道接合
2	胃、肠管穿孔部位的封闭
3	血管（动脉、静脉）接合
4	人工血管移植
5	皮肤、腹膜等的粘接，皮肤移植
6	神经连接和移植
7	尿管、膀胱、尿道的粘接
8	气管、支气管的接合
9	气管、支气管穿孔处的封闭
10	自发性气胸的肺部粘接
11	肝、肾、胰等脏器切开面的粘接
12	瘘管的封闭
13	防止脑脊髓液的漏出
14	痔核手术
15	上颚裂的封闭
16	移动肾的固定
17	中耳膜再造
18	角膜穿孔封闭
19	肾、肝、脾、胰、肺、脑等实质脏器出血的止血



续表 6.6-24

序号	用途
20	防止肾、肝、胰等生理检查后的出血
21	后腹膜和骨盆出血的止血
22	消化道溃疡出血的止血
23	口腔外科和口腔卫生；眼科上的应用

尽管聚α-氰基丙烯酸酯广泛应用于临床外科手术中，但也有报道称其水解产物甲醛会引起组织炎症。

聚α-氰基丙烯酸酯除了广泛用作为黏合剂外，由于既具有生物降解性，又易于制备，许多研究者将其应用于微米、纳米粒子给药系统。

聚氰基丙烯酸酯纳米粒子给药又包括纳米球和纳米囊。纳米球是将药物分散在基质中或吸附在球表面，而纳米囊将药物包裹于聚α-氰基丙烯酸酯聚合物壳中。纳米球采用乳液聚合制备，将水不溶性单体滴在水相中乳化，加入引发剂引发单体聚合，聚合反应在胶束中进行。介质pH值决定聚合速率和药物的吸附，药物既可在聚合之前，也可在聚合之后溶解于聚合介质中，与纳米球结合。纳米囊的制备方法是将单体溶解在含有油的醇溶液中，随后分散在含有表面活性剂的水相中，醇相扩散后形成非常细的水包油乳状液，由于单体不溶于水，在相界面聚合，形成纳米囊的壁。

聚氰基丙烯酸酯纳米粒子给药可以用于癌症化疗、转送多肽和蛋白，甚至基因转染。聚氰基丙烯酸酯多柔比星纳米球对肿瘤组织有良好靶向性，而且体外试验表明采用多柔比星纳米球使肿瘤细胞对多柔比星的抗药性消失。氨苄西林的聚氰基丙烯酸异己酯纳米球用于治疗先天性无胸腺裸鼠单核细胞增多性李斯特菌感染（一种肝和脾巨噬细胞的慢性感染），氨苄西林的疗效得到极大提高，肝中的细菌数减少至少20倍。此外，在连续注射2次0.8 mg载药纳米球后，氨苄西林还具有肝部杀菌能力，而其他剂型的氨苄西林药物则没有相应的疗效。

在禁食1夜后，一次性给老鼠胃内胰岛素聚氰基丙烯酸异丁酯纳米球，2天后血糖浓度降低50%～60%，并维持疗效20天；而口服胰岛素则没有疗效。反义寡核苷酸可以用于治疗病毒感染和癌症，但它极不稳定，且难以进入细胞中。将反义寡核苷酸吸附到聚氰基丙烯酸异丁酯和聚氰基丙烯酸异己酯纳米球表面，不仅可以保持稳定，而且对细胞穿透能力比纯寡核苷酸大10多倍，提高在肝组织中的浓度，防止其在血浆和肝组织中的降解，降低肾清除率。

2.14 聚醚

聚醚 polyether 是分子链上含有醚氧键的热塑性聚合物。常用的医用聚醚有①聚环氧乙烷；②聚环氧乙烷环氧丙烷；③聚氧化亚甲基；④环氧树脂等。

聚醚除了本身用作为生物医学材料外，更多情况下通过接枝、共聚等方法改性生物材料或生物材料表面而使用。例如，作为聚氨酯组分——聚醚聚氨酯，作为聚乙醇酸、聚乳酸的组分——聚酯聚醚，接枝到疏水性的生物材料（聚硅烷、聚乙烯、聚氯乙烯等）表面以改善其生物相容性和亲水性。

2.14.1 聚环氧乙烷（poly ethylene oxide）

聚环氧乙烷是高分子主链中含有$\left(CH_2CH_2O\right)_n$结构单元的醚类聚合物。分子量高于三缩四乙二醇（三甘醇）而低于2万的聚合物，称为聚乙二醇（polyethylene glucol，PEG）；分子量高于2万的聚合物，称为聚氧乙烯（polyethylene oxide，PEO），它们的生产原料都是环氧乙烷。

PEG是一种水溶性高分子化合物，有一系列由低到中等分子量的产品。可由环氧乙烷与水或乙二醇逐步加成而制得，高分子量的PEG可以采用较高分子量的聚乙二醇为起始剂。当分子量的大小不同时，聚乙二醇物理形态可以从白色黏稠液（分子量200～700）到蜡质半固体（分子量1 000～2 000）直至坚硬的蜡状固体（分子量3 000～20 000）。PEG具有优良的稳定性和化学惰性，但是在空气中加热时会发生氧化，而且PEG的分子量越大，被氧化的倾向越大；在300℃以上，醚键发生断裂。

PEG溶解于水、醇、丙酮、氯仿、乙二醇醚等物质中，但是不溶解于脂肪。PEG具有吸湿性，而且分子量越低，吸湿性就越强。PEG水溶液的pH值呈微酸性或中性。PEG可用热压灭菌。PEG是一类低毒或无毒的聚合物，对皮肤无任何刺激性。用含4%的PEG饲料喂养兔子40天，未见任何中毒症状；用4%的PEG水溶液滴入兔子眼中，也未引起刺激作用。

用来检验聚乙二醇性能的试验方法包括四种试验。

1）表征聚合物本身性质的试验，如平均分子量、冰点（或熔点）、黏度（通常在98.9℃测定）。

2）表征外观或一般性质有关的试验，包括外观、形态、颗粒大小、颜色、相对密度和水溶性。

3）涉及纯度的试验，包括水溶液的pH、溶液或熔融体的透明度、杂质、灼烧灰分等等。

4）在特殊需要中会碰到任选的附加试验，包括乙二醇或二乙二醇、丙二醇、砷、铅等的含量，酸度或碱度，含水量，皂化值，味和臭等。

PEG与聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚乳酸共聚制得的生物可降解材料可以用作药物控制释放的载体。PEG通过接枝、共聚等方法改性生物材料表面，可以使生物材料获得表面亲水、抗蛋白吸附等性能。另外，PEG还用于修饰干扰素、白介素、人胰岛素等蛋白质/多肽类药物。经过PEG修饰的药物，不仅提高了水溶性，增加其生物利用度，而且还可以降低药物剂量，减少医药费用。对人体有强烈毒性的抗肿瘤药物与PEG偶合后，可以降低这些药物的毒性，减轻药物对人体的伤害。

PEO不同于PEG，是分子量大于几万的环氧乙烷聚合物。聚合的方法有氧烷基化和多相催化两种。氧烷基化聚合用路易斯酸或碱作催化剂，用乙二醇或水“引发”，环氧乙烷在活泼氢位置上进行氧烷基化生成两端以羟基终端的线形环氧乙烷的均聚物。这种方法得到的聚合物是黏稠的液体或蜡状的固体，最大的分子量为2×10^4左右。多相催化聚合可以生成分子量高于1×10^5的聚氧化乙烯，使用的催化剂有碱土金属的碳酸盐和氧化物、烷基铝和烷氧基铝化合物、烷基锌化合物以及氯化铁、溴化铁和醋酸铁的水合物等。

PEO的性质与液体或蜡状的PEG很不相同，兼有热可塑性和水溶性及溶于某些有机溶剂的溶解性。由于是柔软的、高强度的热可塑性树脂，因而可以用压延、挤压、铸塑等方式进行加工。此外，它们还具有耐细菌侵蚀，不会腐败，在大气中的吸湿性不大的特点。

与低分子量PEG毒、副性相似，高分子量PEO的经口毒性非常低。PEG的分子量大，因此很难被胃肠道吸收。它基本上不刺激皮肤，对眼睛的刺激也很轻微。美国食品药物管理局（FDA）已经批准Polyox水溶性树脂用作为专门的食品包装组分和啤酒的直接添加剂。

在生物医学领域，PEO用作为锌洗剂的分散剂、摩擦酒精的组分、假牙固定的添加剂以及眼药水、药片包衣等方面。

2.14.2 聚环氧乙烷环氧丙烷（泊洛沙姆，poloxamamers）

环氧乙烷环氧丙烷共聚物，称为泊洛沙姆，是一类三嵌段聚合物，两端为聚环氧乙烷嵌段，中间为聚环氧丙烷嵌



段。其合成是采用丙二醇为引发剂，碱为催化剂，在无水、无氧、高温、高压条件下，引发环氧丙烷开环聚合得到具有合适分子量的活性聚环氧丙烷链。该活性链两端均具有阴离子活性中心，可进一步引发聚合。加入环氧乙烷，继续聚合，使疏水性的聚环氧丙烷链两端连接上亲水性的聚环氧乙烷链段，最后用酸终止反应。

已经报道的泊洛沙姆有 30 余种，分子量在 1 000 到 15 000，分子中聚环氧乙烷组分含量为 10% ~ 90%，一些泊洛沙姆的平均分子量及其组成列于表 6.6-25。通常，分子量小于或等于 3 000 且聚环氧乙烷含量不到 50%，以及分子量介于 3 000 ~ 5 000 且聚环氧乙烷含量小于 20%的泊洛沙姆常温下为液体；分子量为 3 300 ~ 6 600，且聚环氧乙烷含量介于 30% ~ 50%的泊洛沙姆为糊状物；当分子量为 5 000 ~ 15 000，且聚氧乙烯含量高达 70%以上时，泊洛沙姆为固体。泊洛沙姆编号中的三位数字代表聚合物中疏水性嵌段的分子量和聚环氧乙烷的含量。前两位数乘以 100 即为聚环氧丙烷嵌段的分子量，第三位数乘以 10 就是聚环氧乙烷嵌段的质量分数。如泊洛沙姆 188，其聚环氧丙烷嵌段分子量约为 1 800，环氧乙烷单体单元的百分含量约为 80%。据此可以推断，泊洛沙姆 188 的化学组成和结构，它是由中部为分子量约为 1 800 的聚环氧丙烷嵌段和两端为分子量约为 3 600 的聚氧乙烯嵌段组成。

表 6.6-25　泊洛沙姆的编号及其平均分子量和组成

泊洛沙姆编号	平均分子量	三嵌段中的单体单元数		
		环氧乙烷	环氧丙烷	环氧乙烷
101	1 100	2	16	2
105	1 900	11	16	11
108	5 000	46	16	46
122	1 630	5	21	5
123	1 850	7	21	7
124	2 200	11	21	11
181	2 000	3	30	3
182	2 500	8	30	8
183	2 650	10	30	10
184	2 900	13	30	13
185	3 400	19	30	19
188	8 350	75	30	75
212	2 750	8	35	8
215	4 150	24	35	24
217	6 600	52	35	52
231	2 750	6	39	6
234	4 200	22	39	22
235	4 600	27	39	27
237	7 700	62	39	62
238	10 800	97	39	97
282	3 650	10	47	10
284	4 600	21	47	21
288	1 3500	122	47	122
331	3 800	7	54	7
333	4 950	20	54	20
334	5 850	31	54	31
335	6 500	38	54	128
338	14 000	128	54	38
401	4 400	6	67	6
402	5 000	13	67	13
403	5 750	21	67	21
407	11 500	98	67	98

泊洛沙姆易溶于水和一些极性溶剂中，广泛用作增溶剂、乳化剂、稳定剂、分散剂、混悬剂和包衣剂。其胶体和凝胶性质可应用在给药系统中。泊洛沙姆 124、188、237、338 和 407 已收载在美国国家处方集中，泊洛沙姆 188 收载于英国药典。美国生产的泊洛沙姆商品名称为 Pluronic L 或 Pluronic P，德国生产的泊洛沙姆商品名称为 Pluronic PE，英国生产的泊洛沙姆商品名称为 Synperonic PE。

泊洛沙姆分子不具有生物降解性，体内通过吞噬被消除。局部使用时，没有刺激性，也不会致敏。口服液态泊洛沙姆的 LD_{50} 为 1 g/kg 以上，半固体和固体为 10 g/kg 以上。其他途径给服，如静脉注射或腹腔内注射泊洛沙姆的 LD_{50} 要低一些。

在临床上泊洛沙姆 188 已被广泛用于人体内。它的治疗作用可以归纳为以下几方面：治疗组织缺血和重新灌流损伤部位，降低血黏度，与纤维蛋白相互作用减少凝块形成时间，减少心肺搭桥过程中的溶血以及减少源于热或电损伤细胞的荧光钙黄绿素渗漏的作用。

泊洛沙姆 407 具有特殊的反向热胶凝作用，即低温时（4 ~ 5℃）为液体，体温下成为凝胶，其毒性低，刺激性小，生物相容性好，被广泛用于医学、药学等领域。在给药系统中，利用其在体温下形成凝胶，将多柔比星、5 - 氟尿嘧啶等缓慢释放到身体的特定部位，药物从凝胶中的释放速率与药物浓度和温度成正比。在临床上，使用泊洛沙姆 407 减少或防止组织粘连。这是由于一方面泊洛沙姆 407 在体温下形成凝胶，从而将组织表面分隔或包覆，阻止粘连，另一方面泊洛沙姆 407 会改变纤维蛋白凝块结构。

2.14.3　聚氧化亚甲基

聚氧化亚甲基，又称聚甲醛树脂（polyoxymethylene，POM）或聚缩醛树脂（polyacetal），为高结晶度的线形高分子热塑性工程塑料，其硬度、强度与韧性与金属类似，在潮湿和热的环境中仍可保持良好的自润滑性，耐疲劳、耐磨、耐化学品和大多数溶剂。聚甲醛具有优良的耐化学稳定性，在 70℃以下尚无有效的溶剂，即使在高温下，聚甲醛对烃类、醇类、酯类等有机溶剂都能保持较高的机械强度。但对强酸、强碱如 H_2SO_4、HNO_3、HCl、H_2SO_3、NaOH 等会发生腐蚀开裂。聚甲醛是白色粉末状物质，不透明，易着色。其制品表面有光泽、光滑、硬而致密。聚甲醛的综合性能如表 6.6-26 所示。

表 6.6-26　聚甲醛的综合性能

项目	均聚物（Delrin）	共聚物（Celcon）
相对密度	1.42	0.41
吸水率（24 h）/%	0.25	0.22
抗张强度/MPa	70	61.6

续表 6.6-26

项目	均聚物（Delrin）	共聚物（Celcon）
伸长率/%	25（注）75（挤）	60～75
拉伸模量/GPa	364	287
抗压强度/MPa	126	112
抗弯强度/MPa	98.7	91
洛氏硬度	M94，R120	M78－M80
线膨胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	F45，10.8	7.6～11
熔点/℃	175	165
热变形温度（1.86 MPa）/℃	124	110～157
连续工作温度/℃	90	100
介电常数（60 Hz）	3.7	3.7
（10^6 Hz）	3.7	3.7
介电损耗（10^6 Hz）	0.004 8	0.006
体积电阻/Ω·cm	1×10^{15}	1×10^{14}
击穿强度/kV·mm^{-1}	$3\times10^{13}\sim10^{15}$	$1\times10^{13}\sim10^{15}$

聚甲醛树脂广泛用于许多领域如制作工业器械、建筑水管、汽车、日用消费品等。在生物医学领域，聚甲醛用于医疗器械的制造，如心脏起搏器，人造心脏阀，假肢部件等。美国 Ticona 公司 2003 年新推出 11 个聚甲醛（POM）共聚物 Celcon MT 医用牌号，都已被美国 FDA 认可，能用于药品加工和输送系统、医药设备部件和包装。目前，我国聚甲醛的生产有较大发展。1983 年产量仅为 1 158 t，1990 年上升到 1 759 t，1994 年达到 2 300 t。随着云南天然气化工集团公司从波兰 ZAT 公司引进的 1 万吨/年聚甲醛装置的建成投产，2000 年底国内聚甲醛总生产能力将达到 1.27 万吨/年。

2.14.4 环氧树脂（epoxy resins）

环氧树脂本身含环氧基团，主链上带醚基和仲醇基，是分子上具有两个以上环氧预聚物的总称。环氧树脂能与多种含活泼氢的物质（化合物固化剂）发生开环反应，固化交联成网状结构。因此，环氧树脂常常被用作粘接剂。环氧树脂中具有代表性的双酚 A 型是一种黏度低、耐热性好、化学稳定性好、耐生物分解的热固性树脂，其固化反应多数需要长时间加热才能完成。胺类、咪唑类和酸酐化合物等常用的固化剂通常带有毒性，并且不能满足在体温下快速固化的要求，所以限制了这类化合物在生物医学领域的应用。采用三乙基四胺等作为固化剂，可以获得低毒的环氧树脂粘接剂。在生物医学领域，环氧树脂粘接剂主要用于人体硬组织的粘接修复。用碳纤维加强的环氧树脂制成的接骨板作为内固定材料具有理想的效果。

3 合成生物降解高分子材料

生物降解高分子材料按美国 ASTM 定义是指在细菌、真菌、藻类等自然界存在的微生物作用下能发生化学、生物或物理作用而降解或分解的高分子材料。它主要有两方面的用途。①利用其生物可降解性，解决环境污染问题，以保证人类生存环境的可持续发展。20 世纪 90 年代初，世界上许多大城市用于处理固体废物的垃圾填埋场已被用完，一些发达国家开始向落后国家出口垃圾，但所有这些都无法彻底解决污染问题，只有生物降解高分子才能从根本上解决废弃物所造成的环境问题。②利用其可降解性，用作生物医用材料。这类材料可在生物体内分解，参与人体的新陈代谢，并最终排出体外。

在医用高分子材料领域生物降解高分子材料的研究近年来得到越来越多的重视。这是由于生物降解高分子材料可以用于体内骨折固定、骨缺损修复、肌腱修补及组织缝合和药物释放等方面，以及组织工程、基因传送等领域。这些使用目的不仅要求材料具有一定的强度、刚度、韧性及生物学相容性外，还必须具有一定的降解性，以便被生物体吸收或排泄，免除患者二次手术的痛苦。表 6.6-27 列出了几种可能用作为生物降解高分子材料的熔点和玻璃化转变温度。

表 6.6-27 几种生物降解高分子材料的玻璃化温度

高聚物	玻璃化温度/℃	熔点/℃	高聚物	玻璃化温度/℃	熔点/℃
聚羟基丁酸酯（PHB）	0～5	179	聚丁二酸丁二醇酯（PTS）	－34	114
聚己内酯（PCL）	－60	60	聚环氧乙烷（PEO）	－60	66
聚乳酸（PLA）	58	184	聚乙烯醇（PVA）	85	250
聚乳酸（PDLLA）	57		（PDS）	－16	120
聚乙醇酸（PGA）	36	228			

高分子材料的降解可分为光降解与光化学降解、热降解与热化学降解、机械化学降解、臭氧引发降解、辐射分解降解、离子降解以及生物降解等。医用生物降解高分子在体内进行的降解属于生物降解。

按水解机制可将生物降解高分子分为酶催化降解高分子材料和非酶催化降解高分子材料。通过酶专一性反应裂解的高分子叫作酶催化降解高分子。而通过与水或体液接触发生水解的高分子称为非酶催化降解高分子。高分子具有在生物体内酶催化和非酶催化作用下主链断裂、分子量降低，裂解生成单体或低聚体的性质称为生物降解性。高分子材料的生物降解过程可分为 4 个阶段：水合作用、强度损失、物质整体化丧失和质量损失。高分子水合作用是因依靠范德瓦尔斯力和氢键维系的二次、三次结构的破裂引发的。水合作用，以及其后高分子主链可能因化学或酶催化水解而破裂，高分子材料的强度降低。对交联高分子材料其强度的降低，可因高分子主链、交联剂、外悬基团的开裂等造成。高分子链的进一步断裂会导致质量损失和分子量降低，最后分子量足够低的分子链小段被酶进一步代谢为水、二氧化碳等物质。

一些疏水性聚合物如聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯，由于没有可水解的化学键，应具有很好的稳定性。然而，它们在植入生物体内或在合适的酶存在下也会发生一定程度的降解。用作为生物降解高分子材料的高分子通常都能发生非酶催化降解，有时也能发生酶催化降解。

对非酶催化降解高分子，降解速率主要由主链结构（键型）决定，通常具有如下规律：

酸酐键 > 酯键 > 氨基甲酸酯键 > 碳酸酯键 > 羰基键 > 碳碳键

对于酶催化降解高分子如酰胺、酯、糖苷，降解速率主要与待裂解键的易接近性有关。酶与待裂解键越容易相互作用，则降解越容易发生，而与化学键类型关系不大。

此外，高分子中其他的结构因素还影响降解速率，通常的规律是：

脂肪族 > 脂环族 > 芳香族

直链 > 侧链、交联且不规则结构 > 规则结构

饱和键 > 不饱和键

低相对分子质量聚合物 > 高相对分子质量聚合物

非结晶聚合物 > 结晶聚合物



亲水性聚合物 > 疏水性聚合物

低熔点聚合物 > 高熔点聚合物

橡胶态 > 玻璃态 > 结晶态

另外，如果氢键存在、取代基多、分子链刚性、分子对称性等均会降低聚合物的生物降解性。当含有羟基、羧基时，生物降解高分子还有自催化作用，更容易降解。

高分子材料的表面积、形状也会影响降解速率。

因此，高分子材料的生物降解是多种因素综和作用的结果，只考虑其中的一两种因素的作用，有可能导致不正确的结论。

生物降解高分子生成的单体或低聚物被生物体作为营养物质摄取进入生物体的代谢循环或作为废物排泄（通过肾脏、汗腺或消化道）的过程称为生物吸收。

影响生物吸收性高分子材料吸收速率的因素有主链和侧链的化学结构、疏水/亲水平衡、分子量、凝聚态、结晶度、表面积、形状和形态等。

3.1 聚乙醇酸

3.1.1 结构与制备

聚乙醇酸（PGA）是由乙醇酸聚合得到的一种脂肪族聚酯，也称为聚羟基乙酸。由于 PGA 也可以通过乙交酯开环聚合得到，因此又称为聚乙交酯［polyglycolide，PG］。PGA 的制备方法可分为直接合成和开环聚合。直接合成是在催化剂如氧化锌、三氧化锑等作用下由羟基乙酸缩合聚合来制备的。用这种方法合成的聚酯，分子量只有几千，很难超过 20 000。开环聚合是将羟基乙酸环化为乙交酯，再以锑、锌、锡等化合物为催化剂使乙交酯开环聚合。这种方法可以获得高分子量的 PGA。反应过程中加入适量的乙醇，可以控制聚合物分子量和加快聚合反应速率。用于生物医学用途的 PGA 即使经过纯化，催化剂也可能残留在聚合产物中，所以要求开环聚合使用的催化剂对生物组织无毒或低毒性。二异辛酸亚锡是最常使用的、较为可靠的一种。

3.1.2 物理与化学性能

PGA 具有高度结晶性，结晶度范围通常为 35% ~ 75%，高熔点 225℃，玻璃化转变温度（T_g）约 35℃。结晶度为 100% 的 PGA 的融化热为 191 J/g。分子结构规整和高度结晶性使 PGA 分子链间排列紧密，具有许多独特的化学、物理和力学性能。如 PGA 在大多数有机溶剂中不溶解，仅溶于六氟异丙醇、六氟丙酮倍半水合物（hexafluoroacetone sesquihydrate）；聚乙交酯的相对密度很大，高达 1.5 ~ 1.7；具有很高的拉伸强度，为（10 ~ 20）× 6.895 MPa，弹性模量约为6.895 GPa。

PGA 生物相容性良好，聚合物中的酯键易于水解，其降解速率比 PLA、PDS、PCL 都要快，是一种可降解的医用高分子材料。具体降解速率取决于聚合物的分子量、结晶度、结晶形态、样品形状和水解的理化环境。

高分子量的 PGA 有较好的力学性能，尤其经过自增强（SR）技术后，其力学性能大幅度提高，通常为其母体的 3 倍或更高（表 6.6-28），因而在骨、肌腱等组织的修复或骨钉中得到应用。

表 6.6-28 聚乙醇酸的力学性能

材料	拉伸强度 /MPa	剪切强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	模量 /GPa
PGA 试样	57	—	150 ± 50	6.5
SR – PGA 棒	210 ~ 270	200 ~ 280	355 ~ 395	10 ~ 15
SR – PGA 钉	—	240 ~ 250	300	—

3.1.3 生物学性能

由于 PGA 良好的生物相容性和可降解性，PGA 也用作为组织工程支架材料。用牛骨Ⅰ型胶原包埋处理的 PGA 无纺网，形成血管支架材料，并于内腔面种植牛血管内皮细胞，经过 10 天体外培养，形成了完整的内膜层，已经具备了管的雏形。用 PGA 无纺纤维支架在体内培养兔骨膜成骨细胞，然后植人修复颅盖骨缺损，12 周以后缺损区大量骨生成，完全修复骨缺损。尽管如此，也有报道 PGA 作为组织工程材料时由于 PGA 降解较快，容易出现崩解，使 PGA 支架整体塌陷；并且 PGA 过快降解形成的产物羟基乙酸在局部堆积，造成局部 pH 下降致使细胞中毒甚至死亡。因此，现在更常使用的是 PGA 和 PLA 的共混物或羟基乙酸与乳酸的共聚物。

3.1.4 产品及应用

在生物医学领域，PGA 可作为微球、微囊、植入剂等剂型用于药物释放体系、可吸收缝合线、骨夹板、骨钉及组织工程支架材料。PGA 已经被美国 FDA 批准在临床上使用。

直接聚合得到的 PGA 分子量低，只能用于药物释放体系。

分子量达 10 000 以上的 PGA 的强度可以满足可吸收缝合线的使用要求。在 1970 年，PGA 医用缝合线已经商品化，商品名为 Dexon，它是 PGA 均聚物熔融纺丝加工成的高强度纤维制品，为世界上首次合成的可吸收缝合线。由于 PGA 的亲水性，其降解较快，因此 Dexon 的机械强度在体内耗损较快，一般只适合伤口愈合较快的外科手术。缝线在体内留置 2 周，初始强度下降约 50%，4 个月左右完全吸收。

由羟基乙酸和乳酸以 90:10 比例共聚，形成无规共聚物 PLGA，在较低温度下加工成纤维而制作的第二代 PGA 缝合线，商品名为 Vicryl（polyglactin 910）。在体内维持有效强度的时间较 Dexon 增长，而降解时间缩短到 90 天完全吸收。

第三代的 PGA 缝合线是由 PGA 与亚丙基环碳酸酯共聚成嵌段共聚物，可制成单丝，强度达到 Dexon 多股水平，在体内维持 50% 以上强度可达 3 周以上，商品名为 Maxon，为目前最新的可吸收缝合线。

3.2 聚乳酸

3.2.1 结构与制备

聚乳酸［poly（lactic acid），PLA］是乳酸缩合聚合得到的一种脂肪族聚酯，又称为聚 2 – 羟基丙酸。PLA 也可以通过丙交酯开环聚合得到，因此又称为聚丙交酯［polylactide，PL］。乳酸分子的 β 碳原子上连有甲基，使其有 L（–）和 D（+）旋光异构体，导致了有四种不同形态的聚合物，即 PLLA，PDLA，外消旋 D，L – PLA 以及内消旋 meso – PLA。内消旋聚乳酸很少使用。

PLA 的制备方法可以分为直接合成和开环聚合。直接合成是在催化剂的作用下由乳酸缩合聚合制备，这种方法工艺简单，但当缩聚反应进行到一定程度时聚合体系会出现平衡状态，合成的 PLA 分子量不高。因此，通常采用开环聚合方法制备。开环聚合是将乳酸在醇类等引发剂存在下先制成丙交酯，再用催化剂在 140 ~ 170℃温度下开环聚合。开环聚合法的催化体系有多种，主要有质子酸型、卤化物型、阴离子型、有机铝化物类、锡盐类、稀土化合物催化剂 6 大类约 10 余种。其中，目前认为最好的催化剂是辛酸亚锡，活性高、用量少，可合成高分子量的 PLA，是 FDA 认可的催化体系，但只能进行本体聚合，而且聚合温度高。稀土化合物催化剂也具有活性高、反应速率快，可合成高分子量的 PLA 的特点，但制备及纯化较为困难。新的研究热点是寻找低毒性且含有能参与人体新陈代谢的金属离子（Ca、Mg、Fe、Zn 等）的引发体系。控制聚合体系的真空度和引发剂浓度，可以得到不同相对分子质量的聚合物。极微量的杂质也会导致 PLA 的相对分子质量降低。

3.2.2 物理与化学性能

在分子结构上 PLA 与 PGA 很相似，但由于甲基的存在，



其理化性质和力学性能有很大的不同（表 6.6-29）。PLA 结晶性比 PGA 差，完全结晶 PLLA 熔化热的理论值为 97.3 J/g；而市售 PLLA 的熔化热较低，约为 30 J/g。此外，PLA 的疏水性比 PGA 大。

PLLA 分子中的不对称碳链为规整构型，聚合物呈半结晶态，熔点约 185℃，生物力学性能较好，但体内降解吸收时间长达 3 年以上。D，L－PLA 分子中的不对称碳链为非规整构型，聚合物呈无定形态，T_g 约 65℃，降解吸收时间为 3～12 个月，力学性能较差。

随单体分子结构和聚合物分子量不同，PLA 黏流温度在 60～150℃左右变化。PLA 的基本性能如表所示。PLA 可溶于卤代烃、乙酸乙酯、四氢呋喃、二氧杂环己烷等溶剂。

PLA 的生物相容性良好，对人体无毒、无刺激、无溶血作用，体外抗凝血性能与硅化玻璃相似，在体液环境中通过酯键水解而降解，并且其水解产物乳酸，最终代谢为 CO_2 和 H_2O 或最终通过肾排出体外。

PLA 分子中的甲基使酯键水解受到一定程度的立体阻碍，因此，其降解速率比 PGA 慢。与 PGA 一样，PLA 的水解速率取决于聚合物的分子量、结晶度、样品形状和水解的理化环境。无定形 D，L－PLA 的水解速率要快于结晶性的 PLLA。

PLA 类聚酯材料是热不稳定的，在温度高于 200℃时，因热降解的存在可导致材料的分子量明显降低。通过溶解－沉淀、抽提纯化或封羟基端基都可以提高材料的热稳定性。

表 6.6-29　PLA 的基本性能

性能	PDLA	PLLA	D，L－PLA
溶解性	均可溶于乙腈、氯仿、二氯甲烷等，但 D，L－PLA 溶解性更好，均不溶于脂肪烃、乙醇、甲醇等		
固体结构	结晶性	半结晶性	无定形
熔点/℃	180	170～180	—
玻璃化温度/℃	—	56	50～60
热分解温度/℃	200	200	185～200
拉伸率/%	20～30	20～30	—
断裂强度/g·d⁻¹	40～50	50～60	—
水解性（37℃生理盐水中强度减半的时间）	4～6 个月	4～6 个月	2～3 个月

高分子量的 PLA 有较好的力学性能，经过自增强（SR）技术后，其力学性能大幅度提高（表 6.6-30）。因此高分子量的 PLA 可以制成可吸收的骨折固定针及其他骨修复材料，植入后炎症发生率低、强度高、手术后基本不出现感染。具有微孔结构的高 M_w 的 PLLA 加工成片形和螺钉，固定 10 位病人的颧骨骨折，愈合期间骨膜没有形成骨痂，愈合是成功的。自增强的 PLLA 螺钉治疗 34 例病人，无一例失败。应用最多的为踝部骨折固定。但是目前 PLA 还只被用于非承重骨的内固定物。

表 6.6-30　聚乳酸的力学性能

材料	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	模量/GPa
PLLA 试样	113～142	300	3.6～5.1
PLLA 板	—	57～72	5.1
SR－PLLA 棒	450±50	240～260	—

但是也有报道称，PLA 用于临床的过程中发现，当平均分子量低于 20 000 时，无菌性炎症的发生率较高；高分子量的 PLA 可延迟但是不能消除这一反应。出现这种情况的原因可能是降解过程中酸性产物的局部积聚，造成局部的 pH 值下降。因此，可以将碱性物质如羟基磷灰石、碳酸钙、碳酸氢钙等引入聚合物中，以避免这种情况的出现。例如 HA/PLA 复合物，HA 的存在不仅会减缓 PLA 的水解，防止无菌性炎症的发生，而且还可以弥补 PLA 力学强度不足的缺点，是作为骨修复和替代的理想材料。

PLA 已经被美国 FDA 批准，在临床上得到广泛应用。

3.2.3　产品及应用

在生物医学领域，PLA 经熔融纺丝制成可吸收缝合线，其纤维编织物或膜材料可作为人体组织修补材料。例如作为肌腱组织的防粘连膜、骨膜生长隔离膜等；PLA 还可用于药物控制释放载体、人造皮肤、骨伤修复后替代材料。PLA 由于具有良好的生物相容性、可降解吸收性和可加工性，在组织工程研究方面得到了广泛的应用，并在软骨、骨、肝、肌腱、皮肤、管状结构等组织工程化组织研究方面取得了一定的进展。

PLA 及 PLGA 系列产品的生产厂家主要有美国的 Medisorb 公司、Birmingham－polymer 公司以及德国的 Boohriger Ingelheim 公司。

3.2.4　改性

用作为医用缝合线的 PLA 是 PLLA，具有较高的结晶度，导致结构紧密而拉伸性能不好。因此现在大多采用聚乙丙交酯（PGLA）手术缝合线。PGLA 是由乙交酯－丙交酯按一定配比共聚得到的一种新型高聚物材料。通常，两种单体的比例及其对应共聚物的物理化学性质并无线性关系。PGA 是高结晶的，但是在 PGA/PLA 的共聚物中结晶度迅速减少，这就导致其水解速率加快，因而 PGLA 比纯的 PGA 和 PLA 降解更快。当 PGLA 的组成在 25/75～75/25 之间时，共聚物与 PLA 一样为无定形玻璃状高分子，玻璃化转变温度在 50～60℃。组成为 90/10 的 PGLA 的性质与 PGA 类似，但柔顺性改善。PGLA 的可降解吸收缝合线商品名为 Vicryl，其强度和手感都比普通的合成纤维优异，在人体内强度可保持三四周，吸收周期因缝合线的成分和大小型号稍有差异，约为两三个月，这使得外科手术刀口有足够的时间愈合。PGLA 缝合线大多用于表皮下的手术、黏膜表层手术和脉管缝合手术，取代了长期使用的羊肠线和合成纤维缝合线。表 6.6-31 是一些商品化的聚酯缝合线的性能。

表 6.6-31　一些可吸收高分子聚酯纤维的性质

高分子名称	结晶度	T_m/℃	T_g/℃	T_{dec}/℃	强度/MPa	模量/GPa	伸长率/%	缝线制造	商品名（厂商）
PGA	高	230	36	260	890	8.4	30	多股纤维	Dexon（Davis&Geck） Opepolyx（Nippon Shoji）
PLLA	高	170	56	240	900	8.5	25		
PLA		—	57	—	—	—	—		
polyglactin 910①	高	200	40	250	850	8.6	24	多股	Vicryl（Ethicon）
polydioxanone	高	106	>20	190	490	2.1	35	单丝	PDS（Ethicon）
polyglyconate②	高	213	>20	260	550	2.4	45	单丝	Maxon（Davis&Geck）

① 乙交酯/丙交酯＝9/1。
② 乙交酯/亚丙基环碳酸酯＝9/1。



PLA用作药物控制释放载体，可以根据药物的性质、释放要求以及给药途径制成特定的药物剂型。采用的方法有溶液成形、热压成片等，例如庆大霉素的PLA圆柱体，胰岛素的聚乳酸双层缓释片等。使用最多的形式是作为微胶囊膜材料。通过控制微胶囊膜的厚度、颗粒大小、亲疏水性以及分子量，可以控制药物的释放速率，而且还可以使其具有靶向性。PLA微胶囊包埋的抗癌药物丝裂霉素C，对患肉瘤和乳腺癌的老鼠以20 mg/kg体重投药，十天投药一次，结果癌细胞抑制率达85%，而未采用微胶囊型药物供药的，75%死亡。由此可见，微胶囊型药物缓释使药物毒性降低、疗效增加。PLA微胶囊已经用于抗生素、抗癌药、多肽药物、计划生育用药、疫苗、神经系统用药等。为了控制材料的降解速率及亲水性、结晶性，可以使用PLA与其他可降解高分子的共聚物或共混物，例如PLGA-赖氨酸加压素微球，提高PLGA中乙交酯的摩尔比，将增加PLGA微球的降解速率；与丙交酯和ε-己内酯的共聚物已经用于包埋十八甲炔诺酮，缓释作用优良而且释放速率相对稳定。将亲水组分如聚乙二醇、多糖等引入到PLA或PLGA中，改善材料亲水性、结晶性的同时，也可以解决药物的暴释问题，并且也可以克服单纯由PLA或PLGA降解形成的局部酸性可能使药物失去活性的问题。

用于组织工程时PLA类聚酯材料具有良好的生物相容性、可降解吸收性和一定的机械强度等优点，但存在的问题是：① 疏水性强、亲水性不够理想，不利于细胞的黏附、生长和分化；② 降解产物偏酸性，在临床使用过程中可能导致非特异无菌性炎症反应；③ 分子链中缺乏活性功能基团，难以与生物活性分子复合；④ 机械强度不足。

为了获得更理想的组织工程支架材料，采用物理方法或化学方法对PLA进行改性。

物理方法主要是通过改变材料表面的微观结构如粗糙度、润湿度或在PLA表面采取涂层亲水性物质如胶原、明胶，甚至生长因子等以增加材料的亲水性、细胞早期的附着力。然而，这种方法并不能彻底解决支架材料的亲水性不够理想和对细胞黏附力较弱的问题。

化学改性方法包括材料的表面化学改性和本体化学改性。在PLA表面直接固定不同的黏附蛋白、具有促进细胞黏附的多肽RGD（精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸）、生长因子、氨基酸等来改善材料对细胞的黏附性，促进细胞生长。PLA的本体化学改性是通过与其他单体共聚、亲水性化合物共聚来调节材料的降解速率和亲/疏水性，提高材料的生物学性能以促进材料对细胞的黏附等。LA与GA、CL等共聚的材料能够调控降解速率，但材料的亲水性和细胞黏附性改善不明显。含端羟基PEG开环LA可以在主链上引入PEG嵌段，提高了材料的亲水性、降解性和细胞黏附性。LA与功能单体共聚能够引入功能基团，如与含三官能团的氨基酸如赖氨酸（Lys）、天冬氨酸（Asp）、丝氨酸（Ser）等的吗啡啉二酮衍生物共聚，可以把氨基、羧基、羟基等官能团引入到生物降解型聚酯中。含赖氨酸的吗啡啉二酮单体与L-LA的共聚物，细胞在其表面的黏附性和扩散速率明显优于未加修饰的PLA表面；同时，这类共聚物含有大量可控的能与肽链结合的活性位点，利用共聚物中的侧氨基接枝小肽RGD已获成功；这类共聚物材料可望用于人体组织工程。

3.3 聚己内酯

3.3.1 结构与制备

聚己内酯（polycaprolactone，PCL）又称为聚己酸内酯，是由ε-己内酯单体在引发剂的作用下，开环聚合得到的聚合物。聚合反应的温度一般在140～150℃，催化剂通常用辛酸亚锡或二水合氯化锡，也可以使用路易斯酸、碱金属和有机酸。PCL是一种生物降解材料，但目前其应用的重点是作为柔性链段与其他单体共聚，如作为聚氨酯的柔性链段，由于其熔点较低，一般不单独作为塑料使用。

3.3.2 物理与化学性能

PCL的分子量从几千到几万，是一种结晶性脂肪族聚酯，呈白色半结晶状，结晶度随分子量的提高而降低，外观似蜡。PCL玻璃化温度为-60℃，熔融温度为63℃，在低于200℃很稳定，高于250℃时开始分解。加热时，PCL几乎可溶解于所有的溶剂，如甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、甲基乙基酮等，但是不溶解于正己烷。PCL的柔软程度、抗张强度与尼龙类似，而刚性则与中密度聚乙烯相似，弹性模量为约350 MPa，其加工性能良好，通过挤出或注塑可加工成薄膜、薄板、管材、棒材、纤维等。聚己酸内酯的加工特性与聚烯烃很相似，只是总的加工温度稍低一些。由于在加工过程中可能发生水解，在加工前应对聚合物进行干燥处理。

3.3.3 生物学性能

PCL作为生物材料可以经受γ射线消毒，其本体材料及降解产物对肌体均不产生毒副作用，在埋植部位无炎症、过敏及水肿等反应。

通常认为PCL的降解分两个阶段进行：① 酯键的水解，降解中间产物末端的羧基基团对PCL的降解起催化作用；② 体内酶对PCL片断的进一步降解起主要作用，降解的PCL分子片断被吞噬细胞吞噬后，在细胞内降解为小分子产物，随机体正常代谢排出体外。也有实验表明聚己酸内酯在40℃盐水中和兔体内的降解速率很接近，说明在降解过程中酶的作用很小。因分子中有较长的亚甲基链段，聚己内酯在体内的降解时间为2～4年，降解速率比PLA及PGA慢，且分子质量越大，吸收时间越长，10万左右相对分子质量的聚己内酯在体内完全被吸收需要3年时间。

3.3.4 产品及应用

PCL在生物医学领域可用作药物控释载体、手术缝合线以及修补材料。

用PCL制备的手术缝合线可代替羊肠线，具有一定强度，容易打结，又容易松开，克服了其他天然高分子材料初始强度低、分解速率快以及对特异体质的人容易引起炎症的缺点，可用于大型手术的伤口缝合。

在生物体内，PCL可被彻底降解并被吸收代谢，并且，由于其分子链比较规整且柔顺，结晶性很强，疏水性很好，因此降解速率很慢。利用PCL的这些特点，可将其作为长效的可植入性药物载体。

3.3.5 改性

尽管PCL的生物相容性良好，能够生物降解，且对多种药物具有透过性，是一种良好的药物载体；但由于其结晶性强，降解速率慢，且熔点低，限制了它在生物医学领域的应用。

通过己内酯（CL）与其他单体（如LA、GA等）共聚，可以改善PCL的降解速率和力学性能。PEG和PCL共聚形成的PCL-b-PEG嵌段共聚物，可以加速PCL生物降解速率（表6.6-32）。采用α射线照射交联，可以大大提高其熔点，例如，交联后的PCL薄膜在120℃时仍然具有相当的强度；采用接枝或共聚的方法也可以改善PCL的热性能。

此外，研究将PCL与甲壳素的复合材料或CL与丙交酯的共聚物作为新型的骨内固定生物降解可吸收材料也有报道。ε-己内酯和丙交酯的共聚物用于神经系统修复的结果表明，此类共聚物无毒性，无排异反应，植入动物体内可完全纤维囊化，1个月后内层开始降解，18个月后完全降解为碎片，在此期间神经的传递和传感功能已经重新获得。



表 6.6-32　聚己内酯–乳酸共聚物在体内完全降解的时间

组成（CL/LA）	100/0	73/27	67/43	10/90	0/100
降解时间/天	875	224	112	84	350

3.4　聚 β-羟基丁酸酯

3.4.1　结构与制备

聚 3–羟基丁酸酯（3PHB）是一种生物合成高分子，合成方法有细菌合成和基因合成。在细菌合成中，很多种微生物都能合成具有光学活性的（*R*）–3–羟基丁酸酯聚合物（表 6.6-33），由不同微生物发酵及采用不同提取手段获得的 PHB 分子量不同，一般在 $10^5\sim10^7$ 范围，是立构规整性非常好、可结晶聚合物。

微生物合成聚合物还包括（*R*）–3–羟烷酸酯共聚物，其中烷基的碳原子数从 3～14 不等，以及 3–羟基丙酸酯和 4–羟基丁酸酯聚合物，这些聚羟烷酸酯（polyhydroxyalkanoates）统称为 PHA。（*R*）–3–羟基丁酸酯和（*R*）–3–羟基戊酸酯无规共聚物［random copolymer of 3–hydroxybutyrate and 3–hydroxyvalerate，P（3HB–co–3HV）］已有产品上市。

表 6.6-33　一些含有（*R*）–3HB 组分的 PHA 共聚物的微生物合成

菌种	碳培养基	无规共聚物
真氧产碱菌	丙酸、戊酸	P[（*R*）–3HB–co–（*R*）–3HV]
真氧产碱菌 广泛产碱菌	3–羟基丙酸 1,5–戊二醇	P[（*R*）–3HB–co–3HP]
豚鼠气单胞菌	橄榄油	P[（*R*）–3HB–co（*R*）–3HHx]
真氧产碱菌 广泛产碱菌 食酸丛毛单胞菌	4–羟基丁酸 γ–丁内酯 1,4 丁二醇 1,6 己二醇	P[（*R*）–3HB–co–4HB]

3.4.2　物理化学性能及生物学性能

一般由注塑得到的 PHB 结晶度为 60%，T_m 在 180℃左右，T_g 约 10℃。PHB 不仅具有良好的生物相容性和可降解吸收性，而且还具有无毒性、无免疫原性、无致突变性、压电性等特点。PHB 不溶解于水、乙醇、乙烷、丙酮、乙醚，但是可以溶解于氯仿和醋酸甘油酯，热稳定性差，具有脆性，在熔融温度以上约 10℃即发生分解。因此可以加工温度范围窄。PHB 在体内发生缓慢降解，其最终降解产物为3-羟基丁酸，是人体血液中一种普通代谢物，不会给人体带来任何毒性作用。

3.4.3　产品及应用

在生物医学领域，PHB 可作为药物控制释放的载体，可吸收钉、接骨板、骨修复材料，外科手术的缝合线，软组织修复材料如皮肤修复、腭组织修复；利用 PHB 对血清蛋白及纤维蛋白的解吸作用，可用作伤口支撑材料、血管替代品、血袋等；利用 PHB 除了具有生物相容性良好、生物可降解性外，还具有耐辐照，并具有压电性，无毒性、无刺激性、无免疫原性，不溶血及无致突变性等特点，还可作为新型的组织工程支架材料。PHB 在体内比聚乳酸（PLA）、聚乙醇酸（PGA）降解周期长，生物相容性更好，较适合作为中长期药物控释载体。

3.4.4　改性

由于 PHB 结晶度高，分子链较硬，影响微球包封率与载药量。采用与其他聚合物共聚的方法，可以克服 PHB 的上述弱点。例如 PHB 与 PHV（聚羟基戊酸酯）的共聚物（PHB/V）作为药物载体，通过调节 HV 的含量、结晶条件等，可以控制载药量、药物释放速率。将聚羟基戊酸酯引入 PHB 主链，形成 PHB/V 共聚物，可有效改善 PHB 易碎、降解时间长、可塑性和力学性能差等缺点。将其制成三维立体泡沫支架进行软骨细胞和成骨细胞培养，结果显示细胞均匀分散在整个高分子基质中，呈良好的黏附、增殖状态，并在 21 天时细胞生长达最大密度。但 PHB 共聚物还存在力学性能差、骨结合力弱等问题。将 PHB/V 与羟基磷灰石（HAP）、磷酸钙（TCP）等复合，既克服了 HAP 脆性较大、HAP 与人骨组织之间亲合性较差的缺点，又利用了 PHB 可以在人体内水解和酶解、PHB 本身具有压电性可以刺激新骨生长的特点。通过控制 PHB/HAP 的组成可以制成不同强度的材料，以满足在骨科中作为骨内固定材料或骨修复、替代材料的不同需要。

PHB 三维多孔支架是软骨细胞较为理想的支架材料，但其亲水性和细胞黏附性不够理想，用多聚赖氨酸（PLYS）对多孔材料表面进行处理后 PHB/PLYS 支架材料的亲水性及对软骨细胞的吸附能力均明显优于单纯的 PHB 材料，而且形成的软骨基质明显高于纯 PHB。

3.5　聚对二氧六环酮

3.5.1　结构与制备

聚对二氧六环酮（PDS）又称为聚1,4–二氧环己酮，或聚对二氧杂环己烷酮（PDO），可采用熔融、溶液和乳液聚合等方法制备。对二氧六环酮单体在高纯氮保护下，由含有羟基的引发剂如水、醇、羟基酸及其酯，在催化剂金属氧化物或金属盐如 2–乙基己酸亚锡、氯化亚锡或二乙基锌等作用下，引发二氧杂环己烷酮开环聚合制得。杂质对聚合产物分子量影响很大，反应产物中往往残留有 1%以上未反应单体，残余的单体和催化剂必须除去。

3.5.2　物理与化学性能

PDS 特性黏度为 0.7，玻璃化温度为约 16℃，熔点为约 110℃，结晶度为 37%左右，随催化剂用量、聚合温度、聚合时间的变化，PDS 的分子量及其他性质会发生改变。PDS 的主要用途之一是制作手术缝合线，在制备缝合线的过程中，采用单螺旋挤压机，将熔融的 PDS 通过喷丝头挤出成单丝或多丝，挤出温度约为 140～160℃。初生纤维的直径与卷取速率密切相关，且结构不完善，物理力学性能较差，必须经过后加工处理。后加工过程是首先在室温下放置 1～24 h，使部分结晶；然后，拉伸取向处理，以提高纤维的强度；最后热定形。PDS 单丝纤维直径为 3.3×10^{-4} m 的单丝纤维的直线抗拉强度为 552 Pa、打结抗拉强度为 345 Pa、断裂伸长率为 30%、弹性模量为 1 724 Pa。

3.5.3　生物学性能

PDS 的降解主要是由于水解作用而引起的，其降解产物与人体代谢产物相同，不会在机体内蓄积，在体内降解时间为 120～240 天，终产物大部分从呼吸道排出，少量从尿及粪便中排出。相对分子量、结晶度、熔融温度是影响 PDS 在体内降解的主要因素，而且随着这些因子的增大，降解所需时间会相应增长。作为缝合线时，缝合线周围组织的炎症反应不明显，随着伤口愈合，缝合线逐渐降解，被健康组织替代。和其他合成的可吸收手术缝合线相比，因其在体内较长时间保持足够的机械强度、组织反应性很小、具有良好的柔韧性，常被临床用于愈合缓慢的伤口缝合。

3.5.4　产品及应用

PDS 的医学性能已经得到研究，可制作各种尺寸的单丝手术缝合线，并被医学界公认为是目前骨折内固定材料最有前途的高分子聚合物之一。

PDS作为单丝手术缝合线在植入体内前的强度超过非吸收性单丝如聚丙烯或聚酰胺单丝，但是在体内强度的保留率比编织的PGLA可吸收缝合线大，因此特别适合于愈合时间长的伤口。PDS制作的针、夹板和螺钉与PDS缝合线的组织反应类似，因此在临床中PDS针或夹板特别适合于小骨折如指骨、掌骨、伸肌腱的撕脱骨折，指关节固定术以及骨突的破裂等。此外，PDS在颌面外科方面也有广泛应用，如固定下颌角部骨折，修复眼眶底骨折等。

几种PDS制备的产品已经上市（表6.6-34）。

表6.6-34 PDS及其共聚物产品

商品名	品种	加工工艺	材料
PDSⅡ	缝合线	挤出	聚对二氧杂环己烷酮
BIOSYN	缝合线	挤出	PDS－PTMC－PGA共聚物
ABSOLOK	结扎夹	注模	聚对二氧杂环己烷酮
LAPRA－TY	缝合线夹	注模	聚对二氧杂环己烷酮
ORTHOSORB	钉	挤出	聚对二氧杂环己烷酮

2.5.5 改性

对二氧六环酮和其他单体如乙交酯、丙交酯、碳酸三亚甲基酯、ε－己内酯等共聚，形成的共聚物性质见表6.6-35、表6.6-36，这些共聚物可制作手术缝合线、手术缝合线包装材料、薄膜和钉等。

表6.6-35 对二氧六环酮与丙交酯共聚物的性质

性质	嵌段共聚物组成				无规共聚物组成	
	100:0	95:5	90:10	80:20	95:5	90:10
比浓对数黏度/$dL \cdot g^{-1}$	1.8	2.36	2.15	2.53	1.5	1.75
熔点/℃	107	100	102	98	—	90
纤维性质						
直径/10^{-4}m	2.2	1.9	2.0	1.8	2.0	1.8
拉伸强度/Pa	517	655	627	496	407	441
打结拉伸强度/Pa	310	414	331	372	269	283
断裂伸长率/%	28	32	38	48	43	46
弹性模量/Pa	1 917	1 531	986	1 048	1 496	655

表6.6-36 对二氧六环酮与乙交酯共聚物的性质

性质	嵌段共聚物组成				
	20:80	30:70	40:60	50:50	60:40
比浓对数黏度/(dL/g)	1.59	1.94	1.68	1.6	1.53
熔点/℃	210	205	200	200	170
纤维性质					
直径/10^{-4}m	1.7	1.6	2.0	1.9	1.9
拉伸强度/Pa	324	400	793	683	717
打结拉伸强度/Pa	255	365	565	510	379
断裂伸长率/%	40	53	45	56	67
弹性模量/Pa	4 323	3 799	4 075	1 568	641

3.6 聚碳酸酯

3.6.1 结构与制备

聚碳酸酯（PC）是含碳酸酯单元的聚合物。碳酸酯是羰基两边都含有氧原子的化合物，取决于碳酸酯中的基团，聚碳酸酯可以是脂肪族的，也可以是芳香族的。脂肪族聚碳酸酯与通常的羧酸酯相比，水解能力更强。芳香族聚碳酸酯，如2,2′－双（4－羟基苯基）丙烷聚碳酸酯或聚（酪氨酸己酯对苯二甲基酰胺）碳酸酯具有高抗冲击强度且质轻，在碱性及水介质中缓慢水解的特点。

常用作生物降解材料的聚三亚甲基碳酸酯（polytrimethylenecarbonate，PTMC）是脂肪族聚碳酸酯，可以通过1,3－甲基碳酸酯（TMC）在二乙基锌催化下开环聚合得到。

3.6.2 物理化学及生物学性能

脂肪族与芳香族聚碳酸酯在降解方面的性能差异特别大。芳香族聚碳酸酯由于极其缓慢的水解速率常用作为生物惰性材料，而脂肪族聚碳酸酯，常用作为生物降解材料。

PTMC在40～60℃非常柔软，强度和软化点均很低，其降解是非均相降解，在体外降解速率比PCL慢20倍，在体内的降解速率明显比体外快，因为在PTMC的体内降解过程中酶起了重要作用。TMC易与乙交酯、丙交酯、环氧乙烷等单体发生共聚反应，共聚物的降解速率可以通过改变相互之间的比例来调控。

3.6.3 产品及应用

生物惰性的聚碳酸酯可以作为中空纤维膜血液过滤器的壳体。在临床上，聚碳酸酯冠已经广泛应用于牙残根、残冠的修复。聚碳酸酯－二甲基硅氧烷共聚物作为氧合器膜可以提高O_2和CO_2的渗透速率。聚碳酸酯－聚醚嵌段共聚物可用作为人工肾的透析膜，通过控制亲水的聚醚链段与疏水聚碳酸酯、聚氨酯的比例，可以控制力学性能和渗透性能。聚碳酸酯－聚氨酯作为新的抗凝血高分子材料可以作为长期植入物如全人工心脏的材料。

生物降解的聚碳酸酯可以作为药物的缓控释放材料，药物的释放速率取决于聚碳酸酯的水解速率和微球的大小。生物降解的聚碳酸酯也已经广泛应用于手术缝合线、软组织修复等方面。

3.7 聚原酸酯

3.7.1 结构与制备

聚原酸酯（POE）是一类人工合成的、具有非均相降解的高分子材料，是多元原酸或多元原酸酯与多元醇类在无水条件下缩合形成原酸酯键而制得的聚合物，为疏水性高分子。聚原酸酯可分为三类：POEⅠ、POEⅡ和POEⅢ。

POEⅠ是用无水2,2－二乙氧基四氢呋喃与二元醇在多磷酸作用下，脱去乙醇，缩合聚合制得。这类聚原酸酯的制备条件较苛刻，需要较高的真空和长时间加热。

POEⅡ是在酸催化条件下二元醇与双烯酮反应形成的缩醛聚合物。合成时，只需要将单体溶解在极性溶剂（如四氢呋喃）中，加入微量酸作催化剂，室温下迅速得到高分子量聚合物。聚合物的力学性能可以通过选择不同的二元醇来调控。

POEⅢ通过原酸酯单体和三元醇单体之间的酯交换反应缩聚制备。所用原酸酯包括三甲基原乙酸酯，三乙基原乙酸酯；三元醇单体有直链的1,2,6－己三醇和环状的1,1,4－环己三甲醇等。反应以环己烷为溶剂、甲苯磺酸为催化剂在无水条件下进行。

3.7.2 物理与化学性能

POE不溶解于水，在水溶液中也不发生溶胀，能够溶解于环己烷、四氢呋喃等有机溶剂。POE在碱性条件下稳定，在酸性条件下水解，降解的原因是其主链上含有酸敏感的原酸酯键，通过表面溶蚀发生降解，不产生碎片。如果在制作过程中POE密度均一且不存在空隙，其降解主要发生在表面，属于非均相的“表面触蚀”，降解最终产物为水溶性的小分子，容易被生物体所代谢，因此POE具有良好的生物



相容性，不引起有害的组织反应或全身反应。

POEⅠ的 T_g 远高于人体正常温度37℃，在水性环境中会发生水解。水解时第一步生成二元醇和γ-丁内酯，随后，γ-丁内酯快速水解生成γ-羟基丁酸。由于γ-羟基丁酸会加速酸敏感性原酸酯的水解，因此，POEⅠ的水解是一个自动加速过程。为了抑制出现较快降解，通常加入 Na_2CO_3 中和降解产物γ-羟基丁酸。

POEⅡ的性质随二元醇不同而不同。柔性分子1,6-己二醇的POE的 T_g 为20℃，而刚性的反式环己烷二甲醇的POE的 T_g 高达120℃。使用这两种二元醇混合物制得的POE的 T_g 介于20~120℃之间。使用6个以上亚甲基的二元醇所得到的POE的 T_g 更低。POEⅡ的降解过程是两步水解，第一步是聚原酸酯被水解成二乙（丙）酸季戊四醇酯和二元醇，第二步是二乙（丙）酸季戊四醇酯被水解成季戊四醇和乙（丙）酸。与第一步相比，第二步水解是慢反应过程。POEⅡ的水解与POEⅠ不同，没有自催化现象。

POEⅢ是半固态或固态物质，其黏度取决于三元醇单体的种类、原酸酯R基团上的亚甲基数和聚合物分子量大小。用柔性三元醇如1,2,6-己三醇，得到的高分子具有很好的柔顺性，像软膏一样；而1,1,4-环己三甲醇与原酸酯的聚合产物为固体。当所用原酸酯为三甲基原酸酯时，可得到结晶性的聚原酸酯；而使用三乙基原酸酯合成的聚合产物为非结晶性的。POEⅢ的水解首先是原酸酯键水解生成一个或多个同分异构的三元醇单酯，随后单酯水解产生羧酸和三元醇，单酯的水解很慢。因此，POEⅢ的水解也没有自催化现象。加入酸性添加剂，如亚甲基丁二酸、己二酸、辛二酸等小分子有机酸，能加速水解；加入碱性添加剂，如 $Mg(OH)_2$，会减慢水解速率。

3.7.3 产品及应用

已经商品化的POE商品名为Alzamer，是由美国Alza公司生产的。各种POE已用作药物载体，例如，POEⅡ可应用于胰岛素自调式给药、短期给药和长期给药系统，POEⅢ用于氢化可的松、甲硝唑、5-氟尿嘧啶和丝裂霉素等的释放。通过加入酸性或碱性添加剂可对药物释放速率进行调节。POEⅢ优于其他药物载体之处在于固体药物能和其直接通过机械方法混合均匀，不用加热，也无需溶剂协助，操作简便。

3.7.4 改性

POE也存在亲水性差、降解缓慢等缺点，可以通过共混、共聚等方法对POE进行改性，以满足不同生物医学领域对材料的要求。

3.8 聚磷酸酯

3.8.1 结构与制备

聚磷酸酯polyphosphccte是主链上含有磷酸酯键聚合物，是由二氯磷酸酯与二元醇类缩聚或由环状磷酸酯开环聚合制成的生物可降解高分子材料。缩聚法包括熔融缩聚、界面缩聚和溶液缩聚。熔融缩聚需Lewis酸催化，反应温度高，时间长。界面缩聚虽实施方便，所得聚合物相对分子质量较高，但应用范围有限。溶液缩聚通用性较好，但反应速率慢，所得聚合物分子量较低，给材料的成形加工带来一定困难。开环聚合是用环状单体在金属有机化合物引发剂存在下聚合。

缩聚法通常使用磷酰二氯，与含有双活性基团（羟基、氨基）的化合物，进行脱氯化氢来合成。含双活性氢的化合物可为双酚A，3,4-双（对羟基苯基）己烷（己烷雌酚），1,4-二羟基-2,3-萘二甲酸乙酯（茜草双酯），酪氨酸酯等。这些物质与二氯磷酸乙酯、二氯膦甲酸乙酯、二氯膦乙酸乙酯等磷酰二氯反应，可合成生物可降解聚磷酸酯。

开环聚合使用单体2-氢-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环己烷（亦名2-氢-2-氧-1,3,2-二氧六环磷酸酯）或2-氢-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷开环聚合，而且还可以对侧基进行取代得到带不同侧基的聚磷酸酯。

3.8.2 物理化学及生物学性能

聚磷酸酯主链上的磷酸酯键在生理条件下易于降解，生物相容性和热稳定性良好。由于聚磷酸酯的含磷组分和非磷组分的结构类型都易于改变，从而可使聚合物具有各种不同的性能，如亲水性质、交联、带电荷等都可改变，以调节聚合物的降解速率和药物释放速率。聚磷酸酯作为药物载体材料能增强细胞的胞饮能力及药物透过细胞膜的能力。肿瘤细胞的磷酸酯酶活性高于正常细胞，因此主链或侧链带抗肿瘤活性的聚磷酸酯对肿瘤细胞有特异的抑制作用。

3.8.3 产品及应用

聚磷酸酯生物相容性良好，作为药物载体或药物控制释放材料克服了天然磷脂脂质体易被氧化、稳定性差的缺点，在药物的定向输送研究中得到应用。含双酚A的聚磷酸酯作为醋酸可的松和对硝基苯胺模型药物载体材料，可缓慢释放药物达数月。卓仁禧等设计和合成了一系列主链或侧链带有抗肿瘤活性的聚磷酸酯高分子药物，结果表明这些高分子药物能抑制肿瘤细胞，并且毒性小。

聚磷酸酯作为生物降解高分子材料的研究尚属初期，尽管在药物缓释方面展现了良好的应用前景，但在组织工程等领域研究十分有限。

3.8.4 改性

为了改善聚磷酸酯的性能及拓宽应用，合成聚磷酸酯新的进展之一是将环状磷酸酯单体与其他单体共聚，得到了一系列新型可降解材料，如聚乳酸-聚磷酸酯共聚物、聚氨酯-聚磷酸酯、聚酸酐-聚磷酸酯等。共聚物可以调节不同组分比例以制备具有不同性质、不同降解速率的可降解材料。

3.9 聚磷腈

3.9.1 结构与制备

聚磷腈polyphosphazaenes是一族具有交替氮磷原子以交替的单键、双键构成主链的高分子聚合物，是一种无机主链带有有机侧链的新型高分子材料。通过侧链衍生化引入性能各异的有机基团可以得到理化性质变化范围很广的高分子材料。聚磷腈的制备主要有三种方法：第一种是由小分子单体直接缩合聚合，其难点是单体制备条件苛刻；第二种方法是由环状单体六氯环三磷腈或八氯环四磷腈开环聚合得到链状聚二氯磷腈化合物，再通过氯原子与醇、酚、胺类反应，得到各种衍生物；第三种方法是由环体磷原子上的氯与各类物质反应，再开环聚合制得相应的聚磷腈化合物，但是由于空间位阻效应，通常采用先部分取代环体，然后再进一步对聚合物功能化的方法。制备多取代基聚磷腈可以使用同时加入几种亲核试剂或依次加入各种亲核试剂两种方法。

六氯环三磷腈的开环聚合属于阳离子聚合，由 P^+-Cl^- 极性键断裂生成阳离子引发聚合。痕量杂质也可能对反应有很大催化作用。聚合过程中有可能发生交联，为避免交联，单体转化率应控制较低，约为30%~60%。

3.9.2 物理化学及生物学性能

聚磷腈的无机主链在γ射线、X射线、UV光照下都很稳定。主链上交替的单双键未能形成长程共轭体系，即每个双键都是孤立的。由于双键的形成没有对P-N键的旋转造成障碍，所以与有机高聚物的主链相比，聚磷腈主链有较高的扭转柔顺性，使得它们一般具有较低的玻璃化温度 T_g，因此聚磷腈大多是良好的低温弹性体。聚磷腈的性质随侧链取代基不同而不同，从非晶形弹性体到玻璃体，从油溶性到完全水溶性，表现出很大的差异（表6.6-37）。

表 6.6-37 部分聚磷腈的性质

聚磷腈	分子量	T_g/℃	T_m/℃	物理状态（25℃）	溶剂
$[Cl_2PN]_n$	2×10^6	-63			
$[F_2PN]_n$	1×10^6	-96			
$[(CH_3)_2PN]_n$	2×10^4	-65			
$[(CH_3O)_2PN]_n$	64×10^4	-76		弹性体	甲醇
$[(CH_3CH_2O)_2PN]_n$	2×10^6	-84			
$[(CF_3CH_2O)_2PN]_n$	1.7×10^6	-66	240	热塑性	丙酮、四氢呋喃
$[(C_6H_5O)_2PN]_n$	1.7×10^6	6	390	热塑性	苯
$[(p-CH_3C_6H_5O)_2PN]_n$		0.36	340	热塑性	氯仿、四氢呋喃
$[(C_6H_5NH)_2PN]_n$		105		玻璃态	苯
$\{[(CH_3)_2N]_2PN\}_n$		-4			
$[(CH_3NH)_2PN]_n$		14	140	热塑性	水
$[(CF_3CH_2O)(C_3F_7CH_2O)PN]_n$	8×10^6	-77			
$[(C_2H_5OOC(C_6H_5)CHNH)_2PN]_n$		68	158	玻璃态	苯、四氢呋喃

聚磷腈的生物相容性好、具有易生物降解性。有关聚磷腈的生物相容性体内评价很少详细报道，只有一些个别例子，如含有氟代烷氧基的聚磷腈皮下植入试验表明组织反应性很小。聚芳氧基磷腈的体内组织相容性试验结果说明该材料很有希望用作惰性生物材料。聚磷腈的氨基酸衍生物皮下植入老鼠体内，分别于4周、4个月和6个月后取出含有植入剂的组织进行组织学评估，未发现炎症反应，有轻微的囊化，但没有观察到“异物反应”。许多研究结果还表明聚磷腈具有很强的抗菌活性，未发现聚磷腈有诱变性。

聚磷腈有易水解的侧基存在时，偶磷氮键就不稳定，主链水解生成磷酸和铵盐，同时释放出侧链基团。不同的侧基对主链的水解速率影响不同，故可通过选择不同的侧基制备所需降解速率的聚磷腈聚合物。以氨基酸酯为侧基的聚磷腈最具应用价值，其降解速率主要依靠氨基酸残基中 α - 碳的结构来调节。α - 碳上取代基的碳原子数目、空间位阻越大，聚合物的降解速率就越慢；相反，取代基团越小，降解越快。氨基酸酯影响降解速率的顺序为，甘氨酸酯 > 丙氨酸酯 > 缬氨酸酯 > 苯丙氨酸酯。另外，酯基主要影响聚合物表面的亲水性，含乙酯聚合物比含甲酯聚合物的接触角大，即亲水性小。因此，体积越大的疏水性取代基对水渗透性阻滞越大，从而抗水解性增加，降解速率缓慢。酯基影响降解速率的顺序为，甲酯 > 乙酯 > 叔丁酯 > 苯酯。

3.9.3 产品及应用

在生物医学领域，聚磷腈高分子由于生物相容性好，并且容易在生物体内降解为无毒的小分子，可以作为内植入材料、细胞培养材料和药物控制释放材料。

聚氟化烷氧基磷腈生物惰性，可用于制作人工心脏瓣膜、人造牙齿、人造血管和其他软组织替代物。丙氨酸乙酯与咪唑基以80:20比例作磷取代基的聚磷腈，降解速率与骨生成速率相匹配，可用于骨缺损修复的治疗。取代基为乙基甘氨酸酯的聚磷腈在作为骨细胞培养载体时不仅有利于细胞的生长，而且也可以提高聚合物的降解速率。在药物控制释放系统中，不同亲水侧链的聚磷腈具有不同的用途：疏水性线形聚磷腈用于制备储积式、均混式埋植剂和微球制剂，而亲水性线形聚磷腈则常常交联成水凝胶作为释药的基质。在药物控制释放领域，已经合成了以甘氨酸、丙氨酸、苯丙氨酸的甲酯、乙酯、叔丁酯、苄酯为侧基的氨基系列，通过对氨基酸酯的选择来控制聚合物的亲、疏水性和聚集态，从而调节其降解速率。

3.10 聚酸酐

3.10.1 结构与制备

聚酸酐（PA）是单体通过酸酐键连接的聚合物，根据酸酐中R基的不同，可分为脂肪族聚酸酐、芳香族聚酸酐、杂环聚酸酐、聚酰酸酐、聚酰胺酸酐、聚氨酯酸酐以及可交联聚酸酐。

PA的制备方法有开环聚合法和缩聚法两种。缩聚法又可分为熔融缩聚和溶液缩聚。在这二者中，又以熔融缩聚法更为常用。熔融缩聚是首先将二元酸与过量乙酸酐反应生成混合酸酐，再通过混合酸酐熔融缩聚，最后真空脱去乙酸酐得到高聚物。这种方法的特点是产物不需要分离提纯，分子量较高。如果要想获得更高分子量的聚合物，可以采用预聚物纯化、使用催化剂以及采用热敏感单体的低温混合酸酐法、脱 Me_3SiCl 法。溶液缩聚法适合于热不稳定单体的聚合，包括脱水法和脱HCl法。该方法的缺点是合成的聚合物分子量较小，产物中的溶剂等杂质难以除尽。开环聚合是环状酸酐如环己酸酐在催化剂的作用下开环形成PA，目前开环聚合合成的聚合物分子量还较小（约 5×10^3），开环聚合的研究还处于刚刚起步的阶段。

PA主链上的酸酐键具有水不稳定性，能够水解成羧酸而导致PA降解。PA的降解表现为表面溶蚀。脂肪族聚酸酐降解速率很快，芳香族聚酸酐降解则需要较长时间。

3.10.2 物理化学及生物学性能

酸酐键结构较为活泼，小分子酸酐非常容易水解，经常作为酰基化试剂使用。高分子化之后酸酐水解速率大大下降，其降解速率取决于酸酐单体的疏水性。单体的疏水性越强，或共聚物中疏水性单体的比例越大，则PA的降解就越慢。例如，脂肪族聚酸酐几天内完全降解，而芳香族聚酸酐则要降解数年，脂肪族芳香族共聚酸酐的降解速率则由共聚单体的比例来决定。

聚酸酐属于非均相降解材料，降解机理为酸酐基团的随机、非酶性水解。脂肪族聚酸酐相对于其他类型的可生物降解高分子材料降解是较快的。

一般来说，γ 射线辐射灭菌，无论对脂肪族还是芳香族聚酸酐的理化性能均影响不大。脂肪族聚酸酐的分子量稍有增大。

目前，在药物缓释方面应用的聚酸酐主要有聚1,3 - 双



（对羧基苯氧基）丙烷－癸二酸、聚芥酸二聚体－癸二酸、聚富马酸－癸二酸等，这些聚酸酐在氯仿、二氯甲烷等溶剂中溶解度较好，熔点也比较低，易于加工成形，并且具有良好的机械强度和韧性。聚1,3－双（对羧基苯氧基）丙烷－癸二酸的理化性质见表 6.6-38。

表 6.6-38　聚 1,3－双（对羧基苯氧基）丙烷－癸二酸［P（CPP－SA）］的理化性质

聚合物	T_m /℃	T_g /℃	熔融热 /（cal/g）	结晶度 X_c/%
聚 SA　100%	86.0	60.1	36.6	66.0
聚（CPP-SA）4:96	76.0	41.7	24.9	46.5
聚（CPP-SA）13:87	75.0	47.0	20.7	39.5
聚（CPP-SA）22:78	66.0	47.0	15.3	30.0
聚（CPP-SA）31:69	66.0	40.0	5.1	10.6
聚（CPP-SA）41:59	178.0	4.2	2.0	4.0
聚（CPP-SA）46:54	185.0	1.8	3.1	6.1
聚（CPP-SA）60:40	200.0	0.2	6.0	13.9
聚（CPP-SA）80:20	205.0	15.0	8.2	17.6
聚 CPP 100%	240.0	96.0	26.5	

3.10.3　产品及应用

在生物医学领域，由于 PA 具有良好的生物相容性和生物可降解性，尤其是优异的表面溶蚀性能，使 PA 在药物控制释放中得到了广泛的应用。PA 的性能、药物释放速率可以通过使用不同的单体、调节共聚物单体的组成、主链上酸酐键密度来控制。药物控制释放中使用的 PA 主要有：聚［双（对羧基苯氧基）甲烷］P（CPM）、聚［双（对羧基苯氧基）丙烷－癸二酸］P（CPP－SA）、脂肪族二聚体聚酸酐 PFAD，聚芳香脂肪酸酐［P（CPA）、P（PCV）、P（CPO）］。聚芳香脂肪酸酐的单体一端是芳香羧酸，另一端是脂肪羧酸，其聚合物克服了脂肪族芳香族共聚酸酐降解不完全线性的缺点，降解时间为几天到几个月，呈现零级降解动力学。

1987 年美国 FDA 批准了 PA 的临床使用，在对 21 个脑癌实验中，聚酸酐的安全性是毋庸置疑的。目前 PA 广泛应用于抗癌药物、多肽及蛋白制剂、抗生素药物制剂。药物通过与 PA 以模压、注塑、溶剂挥发成形等方式形成基片或形成微球，通过口服、皮下注射、直接植入病灶等用于肿瘤、癌症的治疗化疗、骨伤、骨髓炎治疗，等等。例如，PFAD 已经用于制备庆大霉素植入体治疗骨髓炎，目前已经进入临床阶段。抗肿瘤药物 N，N－双（二氯乙基）－N－亚硝基脲（BCNU）对许多器官有很强的毒性，而且半衰期只有 12～15 min，加上药物通常难以通过大脑屏障，因此将载有 BCNU 的 P（CPP－SA）植入片植入脑癌病人大脑内，治疗效果良好，已经于 1996 年被美国食品和药物管理局（FDA）批准使用，现在已经用于全世界的 60 多家医院。此外，PCPM 包含胆酸的基片以恒定速率释放胆酸；从牛骨中提取的软骨生成蛋白和生骨蛋白与 P（CPP）压成片，植入小鼠体内，能够诱导软骨和骨的生成；以 P（FAD－SA）微球释放大分子如环糊精和蛋白质释放时间达几周；CPP－SA 共聚物可以释放牛生长激素、肿瘤血管生成因子等。

除了作为药物控制释放材料外，交联的聚酸酐以其良好的力学性能可以作为骨临时替代材料；聚酸酐中引入酰胺键，可以制成纤维，用作为外科缝合线。

总之，聚酸酐作为一类新的可生物降解高分子材料，在医学领域的应用前景将越来越广阔。

3.10.4　改性

用端基羧酸化的 PEG 与癸二酸（SA）缩合共聚，在聚酸酐主链中引入亲水的 PEG 链段，所得共聚酸酐的加工性能良好，具有低的玻璃化转变温度和结晶度，降解速率得以提高，可调节共聚物的组分，使聚合物在几天至数周完全降解，材料内部的 pH 低，可用于多肽和蛋白质类药物的脉冲释放体系。使用丁二酸酐和脂肪族二元醇、对羟基乙氧基苯甲酸和二酰氯反应，得到含酯键的二羧酸，经熔融缩聚得到聚酯酸酐，因酯键部分水解比酸酐键慢，故降低了聚酸酐的降解速率，从而实现了理想的表面溶蚀，有效地控制药物按零级动力学释放。

3.11　聚氨基酸

3.11.1　结构与制备

聚氨基酸 poly（amino acid）是 α－氨基酸分子间以氨基和羧基缩合形成的聚合物，即多肽，通过同种氨基酸均聚或不同种氨基酸共聚制得。聚氨基酸的制备方法有化学合成法和生物合成法。化学合成法包括缩合聚合和 NCA 开环聚合方法。生物合成法能非常准确地控制聚合物的序列和分子质量。例如，将固相多肽合成化学与基因工程微生物学相结合，制备缬－脯－甘－缬－甘；通过发酵细菌的基因表达控制重复多肽单元序列。

目前使用较多的均聚氨基酸聚谷氨酸的合成为不成环聚合，合成步骤较多，路线较复杂，而且合成过程中使用光气等毒性气体。

聚天冬氨酸的合成较为简单，在浓硫酸催化下，180℃真空聚合呈酰胺环，中性，弱酸性、碱性开环聚合即可获得该材料。

3.11.2　物理化学及生物学性能

聚氨基酸在生物体内可以通过水解和酶解转变为 α－氨基酸。α－氨基酸是人体中自然存在的物质，能够被生物体组织吸收，因此聚氨基酸具有优良的生物相容性和抗凝血性，无毒副作用，是理想的合成医用高分子材料。

聚 2－赖氨酸带正电荷，一方面能够直接中和肿瘤细胞表面的负电荷，导致细胞凝聚而显示细胞毒性，因此具有抗肿瘤活性。但是这类聚阳离子毒性大，一般不直接作为抗肿瘤试剂，而是作为药物载体和免疫佐剂。另一方面，由于聚 2－赖氨酸带正电荷，容易被肿瘤细胞以胞饮的方式摄取，所以与肿瘤药物 5－FU 结合用于癌症治疗。此外，也有报道聚 2－赖氨酸与 Pt（Ⅱ）键合用于癌症化疗。

有些聚氨基酸还显示其相应低分子氨基酸所不具有的抗菌活性。例如，2.5 μg/mL 的聚 L－赖氨酸可以抑制 *E－Coli*（大肠杆菌），赖氨酸二聚体要比此浓度高 180 倍才具有相同效果，而 L－赖氨酸却无此药理活性。对 *S. aureus* 菌（金黄色葡萄球菌）的抑制能力也遵循此规律（表 6.6-39）。

表 6.6-39　聚氨基酸的抗菌活性

名称	有效投药量 μ/g·mL⁻¹	
	E－Coli 菌	*S. aureus* 菌
L－赖氨酸	×	×
二聚 L－赖氨酸	450	×
聚 L－赖氨酸	2.5	1
聚 D，L－赖氨酸	5	3
D，L－鸟氨酸	×	×
聚 D，L－鸟氨酸	10	5
D，L－精氨酸	×	×
聚 D，L－精氨酸	10	5

注：×表示无抗菌活性。

3.11.3 产品及应用

在生物医学领域，聚氨基酸可以用作手术缝合线、人工皮肤和药物控制释放载体。

聚谷氨酸材料已经作为环磷酰胺载体用于癌症化疗，与半乳糖键合的聚谷氨酸是一种优良的肝特殊可降解药物载体。甲基谷氨酸与亮氨酸共聚物具有组织相容性好、无抗原性、无毒、水分蒸发与正常皮肤相似的特点，因而在治疗烧伤时作为人工皮肤使用。聚氨基酸作为药物控制释放载体有两种方式。第一种是通过侧链基将药物分子直接或间接通过空间臂基团键合到聚氨基酸主链上，通过聚氨基酸的降解达到药物控制释放的目的。例如通过氨基丙醇将甾体避孕药炔诺酮键合到聚谷氨酸材料上，其释放时间达300余天。在这种情况下，可以同时将靶向基团也键合到聚合物的侧链上，获得特异性靶向治疗的效果。例如，2-亚胺-2-甲氧基乙酰硫代半乳糖苷与聚氨基酸结合是肝靶向药物载体。第二种方式是将药物混入或裹入聚氨基酸材料中，通过调节聚氨基酸的亲疏水性、电荷性质和酸碱性等性质，控制材料的降解速率和药物扩散速率，以达到药物控制释放的目的。调节和控制材料性质及降解速率不仅可以使用不同种类、配比的氨基酸进行共聚的方法，而且还可以利用聚氨基酸中的活性基团接入其他可以调节性质的侧链。亮氨酸-谷氨酸苄酯系列共聚物与18-甲基炔诺酮制成的微球体外酶解实验表明，谷氨酸比例高的材料释放药物的速率快。聚氨基酸在加入氨基丙醇的同时加入适当比例的丙胺，使侧基中既有能键合药物的活性基团，又有调节亲疏水性的基团，所合成的材料亲疏水性改变，材料在体内的降解速率改变。α，β-聚（2-羟乙基）-DL-天冬酰胺对肺具有靶向性，其原因是侧基2-羟乙基将材料牵引、滞留于肺部，因此键合肺治疗药物之后能够在该病灶部位缓慢释放。聚天冬氨酸已键合的药物已达20种左右，例如萘普生、酮布洛芬、18-甲基炔诺酮、炔诺酮、乙酰水杨酸等等。

目前使用较多的均聚氨基酸为聚谷氨酸、聚天冬氨酸、聚2-赖氨酸。

除了上述三种均聚氨基酸外，聚丝氨酸是一种从改性明胶得到的尿素与丝氨酸的聚合物，是通过明胶分解物再聚合获得的，可以作为血液增量剂，用于提高血浆胶体渗透压，增加血液容量。

3.11.4 改性

由于聚氨基酸的主链上有反复出现的酸胺键，影响其力学性能，致使许多氨基酸为非溶非熔性（在熔融状态下分解），不易加工成形；加上其降解是通过酰胺键的酶解来实现的，而酶在个体中的活性差异较大，使得难以控制其降解速率；合成困难。为克服上述缺点，利用α-氨基酸的非α-氨基与羧基聚合，制成“假聚氨基酸”。“假聚氨基酸”是天然氨基酸通过非酰胺键结合在一起的聚合物。例如，（N-酰基羟脯氨酸）酯，亚氨基碳酸酯-酰胺共聚物等。假聚氨基酸一般连接键为羧酸酯键、碳酸酯键。这种“假聚氨基酸”既保持了聚氨基酸良好的生物相容性，又具有优于聚氨基酸的力学性能。

假聚氨基酸聚氨酸-亚胺碳酸酯，简称DTH亚胺碳酸酯，无定形态，脆性材料，在37℃和pH值为7.4的缓冲液中几天内分子量就从10万降至6千，并发生变形和失重。聚氨酸-碳酸酯，简称DTH碳酸酯，无定形态，柔韧材料，在37℃和pH值为7.4的缓冲液中6个月失去一半分子量。当分子量为10万左右时它们的抗张强度为34 MPa~40 MPa，与同样大小分子量的D，L-PLA相当，而传统聚谷氨酸的抗张强度只有5 MPa~10 MPa。此外，已合成的假聚氨基酸还有聚N-酰基-L-色氨酸酯，聚N-酰基-4-羟基脯氨酸酯。

这类聚合物已用于开发药物控释制剂和骨科植入装置。聚氨酸-碳酸酯降解时间较长，适合用于长效的控释制剂。用它制成的释放多巴胺的颅内植入制剂，在颅内维持稳定的药物剂量达180天，表现出优良的脑组织相容性，并保护多巴胺不失活。并且，用该聚合物制成内植骨螺钉和骨针，初步试验表明，在体内可维持有效强度达6个月，与骨组织相容性也很好。

此外，聚氨基酸还可以与其他材料共聚。例如侧链含阿霉素的聚乙二醇-聚天冬氨酸嵌段共聚物是一类两亲聚合物，在水中容易形成直径为约50 nm的胶束，键合药物的聚天冬氨酸链段被包裹在胶束内，胶束表面是高亲水PEG链段。这种结构的胶束容易自由进入肿瘤组织，达到选择性治疗的效果。聚乙二醇与天冬氨酸嵌段共聚物极大地改善了聚天冬氨酸的水溶性，包载多柔比星的聚合物被细胞内吞后，天冬氨酸主链水解断开，释放出多柔比星；若结合单克隆抗体，则药物释放具有靶向性。用聚丙二醇（PPO）或聚甲硅氧烷（PDMS）与聚谷氨酸共聚，制成ABA型嵌段共聚物，得到高透气性的膜材。

3.12 脂肪族双组分聚酯

3.12.1 结构与制备

脂肪族双组分聚酯是由二元酸和二元醇聚合而成的一系列共聚物，具有良好的生物降解性。二元酸可为乙二酸、丁二酸、己二酸，二元醇可为乙二醇、丁二醇等，例如聚丁二酸乙二醇酯（PES)、聚丁二酸丁二醇酯（PBS)、丁二酸乙二醇酯/己二酸乙二醇酯共聚物（PBSA)。

3.12.2 物理化学及生物学性能

脂肪族双组分聚酯中，如果单体含碳原子数小于6，那么这些聚酯在生物体系温和环境中可以水解。某些双组分聚酯如聚己二酸乙二醇酯，如果分子量小于2万，有可能发生酶解。若分子量大于2万，酶水解困难，结晶聚酯的水解速率也变得非常缓慢。

脂肪族双组分聚酯中的一系列产品的商品名为Bionolle，是一种结晶的热塑性塑料，相对分子质量在2万~7万之间，密度为1.2~1.32 g/cm^3，熔点为90~114℃，玻璃化温度为-45~-10℃。拉伸强度17.2~33.6 MPa，断裂延伸率170%~900%，缺口冲击强度（23℃）100~400 J/m。这种产品具有优异的成形性能，成形温度在160~200℃，可采用注射、挤出、吹塑成形，产品在微生物作用下可发生降解。

3.12.3 产品及应用

Bionolle目前主要用来生产包装瓶、薄膜等，新产品仍在开发，以推广此类聚酯的应用。

3.13 聚醋酸乙烯酯

3.13.1 结构与制备

聚醋酸乙烯酯（PVAc）是由醋酸乙烯酯单体聚合而成的聚合物。

3.13.2 物理化学及生物学性能

PVAc是无色透明、无臭的热塑性聚合物，玻璃化温度为28℃，受热时低于200℃不变色。PVAc溶解于丙酮、醋酸、醇类、酯类等有机溶剂，难溶于石油醚。PVAc可缓慢生物降解。

3.13.3 产品及应用

在生物医学领域PVAc用作为药品分散剂或赋形剂，输血或静脉注射装置血管栓塞剂等。聚醋酸乙烯酯与乙烯的共聚物（EVA)，是一种高支化度的无规共聚物。当EVA含量少时，性能与橡胶相似。EVA具有很好的弹性、韧性、透明性和光泽性，生物相容性好，在生物医学领域用于制造输血



管、软管，也常用作药物释放载体。以醋酸乙烯酯为单体，二乙烯苯为交联剂，制得大孔共聚物，经皂化、活化后，偶联 IgG 制得的免疫吸附剂对人血清中的乙型肝炎表面抗原（HbsAg）具有良好的吸附性能，且稳定性好，可望用于血液灌流辅助治疗乙肝病患者。

4 天然生物降解高分子

天然生物降解高分子材料是指来源于动植物的大分子材料。具有生物相容性好，生成的降解产物如氨基酸、糖等化合物容易在体内代谢，并作为营养物质被肌体再利用，是人类最早使用的医用材料。

但作为真正的医用材料还必须满足以下几个条件：原料来源丰富，便宜易得；容易加工成形；有适当的的物理力学性能；无免疫反应。实际上，能真正满足以上条件的天然生物降解高分子材料很少。通常，采用天然高分子作为原料，经过分离、纯化、衍生化和功能化等加工改造后获得的高分子材料，即半人工合成高分子材料，也称为天然生物降解高分子材料。已经在临床医学中获得应用的天然生物降解高分子材料按其化学结构来划分有多肽（polypeptides）和多糖（polysacharides）两大类。这些生物高分子主要在酶的作用下降解，降解产物对肌体无毒、无害，能被肌体吸收和再利用。天然多肽类包括来源于动物的胶原和明胶，多糖类来源于动物的甲壳质、壳聚糖、透明质酸，植物的纤维素、淀粉、海藻酸等材料。

4.1 胶原

4.1.1 结构、来源及制备

胶原（collagen）或称胶原蛋白是构成哺乳动物结缔组织，如皮肤、骨头、软骨、腱及韧带的蛋白质类物质，具有4级结构：一级结构是指其肽链特定的氨基酸顺序；二级结构是形成胶原特有的、紧密的肽链左手螺旋形空间结构；三级结构是三条左手螺旋链互相缠绕形成紧密的右手复合螺旋；四级结构一般是指胶原蛋白的超分子聚集态结构。至今已经鉴别出 19 种胶原，包括Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅴ和Ⅺ型纤丝胶原蛋白（fibrillar collagens），Ⅳ型非纤丝胶原蛋白（non - fibrillar collagens），Ⅸ、Ⅻ、ⅩⅣ和ⅩⅥ型原纤结合胶原蛋白（fibril associated collagens，FACIT）等。纤丝胶原具有由三个多肽链组成中部连续的三螺旋区，每个多肽链均由约 100 个氨基酸组成。原纤结合胶原蛋白的分子为间断三螺旋结构。非纤丝胶原的分子结构特点是反向平行似片状的（antiparallel sheet - like structure）。

胶原大量存在于骨、软骨、肌腱及皮肤中，占人体或其他动物体总蛋白质含量的 25%～33%，是动物皮肤、骨骼和白色结缔组织的主要蛋白质组分。自然界从低等的无脊椎动物到高等的哺乳动物估计总共大约有 500 亿吨以上的胶原资源。胶原一般为白色、半透明，在天然组织中的胶原是与其他组分连在一起的，在分离纯化胶原的工艺中需要将这些杂质除去，同时应尽可能保持胶原的结构，避免胶原降解，以保持较高的力学性能。

数量最大的Ⅰ型胶原，是主要的纤丝胶原蛋白，约占哺乳动物中蛋白质干重的 25%。存在于组织的各个结构层次，包括平行排列的胶原纤丝网络，如腱、韧带、硬脑脊膜和心包，可排列的胶原纤丝网络，如皮肤、血管、肠壁以及椎间盘等。

在医学领域使用的胶原可以分为可溶性胶原及非溶性胶原两种。医用可溶性胶原的制备主要采用酶水解法，也可以用酸水解或者碱水解方法制备。但是酸、碱水解方法容易破坏胶原的内在结构，而且得到的产品纯度也不高，因而较少使用。水解后的纯化在实验室中常采用膜透析方法除去小分子物质，利用盐效应分级沉淀，得到胶原固体。

不溶性胶原是以动物胶原组织基形式或由碾碎的胶原组织制备的直接使用的材料。这种材料需要消除免疫原性。典型的制备方法是先将石灰处理过的牛皮切成小的薄碎片；再用 pH 值约为 5.3 的酸性溶液（如蚁酸、乙酸、柠檬酸、丙炔酸和苯甲酸溶液）洗涤数小时进行酸化处理。酸化的胶原蛋白经研磨后，分别用蒸馏水和异丙醇洗涤，直至除净脂肪。有时候需用酶处理除去非胶原蛋白结缔组织组分。其他步骤包括在 NaCl 溶液中沉淀胶原蛋白，透析除去过量的盐，过滤除去团块状物质。

尽管天然的胶原组织都有很高的机械强度，但是可溶性胶原具有降解快、机械强度小的缺点。为控制或调节其降解速率及强度，通常对胶原直接进行交联。交联方法包括物理方法和化学方法。热交联、UV 和 γ 射线交联等物理方法具有不引入有毒化学物质的优点，但缺点是不能获得均匀一致的、理想的交联强度。化学交联方法一般能获得理想的、均匀一致的交联强度，但通常会引入有毒的交联剂，引起不良副作用。比较理想的交联剂是酰基叠氮或聚环氧化物，能获得理想的交联效果，没有明显的毒性。

4.1.2 物理化学及生物学性能

胶原作为医用高分子材料具有以下特性。

1）低免疫原性。胶原分子结构重复性大，与其他具有免疫性的蛋白质相比，免疫原性非常低，而且Ⅰ型胶原的免疫原性比其他类型的胶原还要低。

胶原的主要免疫原性位点是在分子的羧基和氨基末端区域，由短的非螺旋氨基酸序列组成，称为“端肽”。它可以在提取胶原时，被选择性地水解除去。去除端肽的胶原分子在三股螺旋肽链内仅保留微弱的免疫原性，不足以引起明显的排异反应。

2）良好的组织相容。胶原不管是作为组织工程材料还是作为药物载体进入血液循环，都表现出与周围组织的良好相容性，而且胶原可促进不同类型细胞生长，被大量用于培养各种不同类型的细胞。

3）生物降解性。胶原酶（collagenase）是对胶原链有特殊分解作用的酶，胶原蛋白在胶原酶的作用下，可以在体内顺利降解。断裂的胶原蛋白片段在体温条件下很快能自发地变性，进一步被其他一些酶降解成寡肽或氨基酸，被机体重新利用或代谢排出。

4）止血作用。胶原蛋白能够促进血小板凝聚和血浆结块，因此具有止血功能。

此外，胶原蛋白还有高亲水性，无毒副作用，无异物反应，不致癌，有一定机械强度、容易进行结构改造等优点，使得胶原蛋白在生物医学领域获得了广泛应用。

Ⅰ型胶原蛋白的组成中甘氨酸约 33%，脯氨酸和羟脯氨酸占 25%；在色谱图中有变性 α 多肽链、β 多肽链，γ 组分及其他分子量较高的组分；特性黏度为 1 000 mL/g；用旋转投影法（rotary shadowing）测得分子长度为 300 nm；平移扩散系数为 0.85×10^{-7} cm²/s；具有形成 65～67 nm 的原纤维单元的能力。用光散射法测得Ⅰ型胶原蛋白重均分子量为 285 000。

用胶原蛋白溶液的红外光谱 IR 可以区分三螺旋结构的胶原蛋白及其变性式凝胶。胶原蛋白变性会使酰胺Ⅰ频带位移 $-30\ cm^{-1}$。用紫外光谱测定 190～230 nm 范围的吸收，可求得胶原蛋白溶液的浓度。胶原蛋白的乙酸盐缓冲溶液在 199～203 nm 处吸收峰的吸光度与胶原蛋白浓度呈线性关系。在 6 mol/L 胍 - 盐酸溶液中，胶原蛋白吸收峰位于 217～221 nm之间，吸收峰高度与胶原蛋白浓度呈线性关系。UV 光谱还可用来测定每个胶原蛋白分子中酪氨酸和苯丙氨酸残基的数量。测定位于 276 nm 处的吸收峰可求得酪氨酸残基

数。

用化学交联剂或通过紫外线辐射、加热、干燥等手段可能会使胶原蛋白变性，但同时也能提高胶原制品的稳定性。

胶原蛋白制品可采用过滤、细胞毒素化学品、γ射线辐射、电子束处理等方法进行灭菌。灭菌对产品物理性质会产生一些影响，灭菌方法不同，影响也不一样，应依据制品应用目的和稳定性要求，慎重选择灭菌方式。

有的研究者已注意到Ⅰ型胶原有一定的免疫原性，在注人胶原蛋白后有的病人会出现一些结缔组织疾病，如风湿性关节炎、红斑狼疮、皮肌炎和多肌炎，而他们没有相关病史，但现在还不能确定与注射胶原蛋白有关。尽管如此，美国 FDA 对使用注射用胶原蛋白产品提出警告。

4.1.3 产品及应用

由于胶原具有生物相容性良好、免疫原性弱、生物降解性和止血功能，因而在医药领域和医疗仿生领域有广阔的应用前景。这些应用包括用于烧伤、创伤、美容、矫形、组织修复、创面止血和给药系统等。

1）作为止血材料。胶原作为止血材料可以是粉状、片状及海绵状。在治疗细胞组织如肝或脾的创伤时，胶原不仅与血小板作用达到止血的目的，而且在修复的过程中能够提供有效的纤维蛋白构架，使之维持稳定，减少血液的流失。

2）作为药物传送材料。用胶原制备水凝胶、微球、微囊或药物包衣实现药物的缓释或靶向释放，可以提高药物的利用率，降低毒副作用。亲水性药物从胶原蛋白中释放较快，而疏水性药物分子释放慢一些。

3）胶原蛋白纤维及其织物。胶原蛋白纤维用作手术缝合线，制成织物，用作腱、韧带制品或织成网用于治疗疝气等，制成管状物用作外周神经的人造替代物或与聚氨酯等复合后，可制备人造食管和输尿管。

4）胶原蛋白薄膜和基质材料。胶原蛋白薄膜用于固定血液中的因子Ⅷ、引导组织再生、视网膜再附着，用作血透膜、硬脊膜替代物，还可用于镫骨切除术，鼓膜修复，软骨、半月板和骨组织修复，肝损伤的修复等。

5）注射用胶原。注射胶原对软组织的扩增、恢复非常有用，可以用于修复组织缺陷。也可以用于食管括约肌声带的修复、牙周治疗等。胶原蛋白溶液或悬浮体用于治疗动脉栓塞、骨折康复、治疗小便失禁、腱功能恢复等。

6）作为细胞培养基材料。采用胶原蛋白作为细胞培养基进行了多种细胞的培养。在胶原蛋白薄片上培养的表皮细胞移植物可避免植入物的脆性，同时还诱导快速向皮内生长。在胶原蛋白海绵上接种的细胞可使伤口很快闭合。用低温等离子改性和用精氨酸－甘氨酸－天冬氨酸（RGD 肽）接枝改性，可进一步改善胶原的生物学性能，提高其促进细胞黏附和增殖的能力。

用胶原为基材的人工皮肤有三种形式，在临床上都获得了应用。第一种是胶原海绵，是一种多孔吸湿的保护性材料。第二种是以胶原材料为培养基，在胶原网络间培养具有生物活性上皮细胞的皮肤代用品。第三种是将胶原与其他材料复合制备多层、多功能人造皮肤，具有表皮和真皮等多重功能。

此外胶原与其他材料复合，如羟基磷灰石、聚乳酸等，构成新型复合材料应用于骨组织工程及骨缺损修复等领域。

胶原与 PMMA 复合物，商品名为 BeautyFace，是一种新型的可注射植入材料，用于永久性祛除脸部皱纹、丰满唇鼻、修复疤痕以及其他皮肤缺陷。

注射用胶原蛋白产品如 Zyplast™（过滤除菌）和 Zyderm™（过滤除菌），胶原蛋白可吸收性止血海绵体 Collastat™（环氧乙烷）、Instat™（γ射线）、Bicol™（γ射线）、Avitene™（干热灭菌）在临床上都获得了应用。

4.2 明胶

4.2.1 结构、来源及制备

明胶（gelatin）是胶原部分水解得到的一类蛋白质，是由氨基酸组成相同而分子量分布很宽的多肽分子组成。在明胶分子中常见的五种氨基酸含量分别为：甘氨酸 26.4%～30.5%，脯氨酸 14.8%～18%，羟脯氨酸 13.3%～14.5%，谷氨酸11.1%～11.7%和丙氨酸 8.6%～11.3%。其他氨基酸按含量从高到低顺序排列为：精氨酸、天冬氨酸、赖氨酸、丝氨酸、亮氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸、苏氨酸、异亮氨酸、羟赖氨酸、组氨酸、蛋氨酸和酪氨酸。

在制备明胶的过程中，胶原蛋白分子的棒状三螺旋结构发生部分分离和断裂。分离和断裂方式有三种：螺旋完全松开，成为三条互不联结的、不规则盘曲的肽链；一条肽链分离，另两条肽链松开后仍有氢键联结；三条肽链松开后仍有氢键相互联结。胶原蛋白分子的棒状三螺旋结构按上述三种方式分离和断裂后形成的即为明胶分子的结构。

明胶通常由动物的骨或皮肤经过煮沸、过滤、蒸发干燥进行制备。大多数 A 型明胶来源于猪皮，从猪皮可获得 18%～22%明胶。B 型明胶主要用骨头制得，从骨头中可得到 14%～18%的明胶。B 型明胶也可用牛皮和猪皮制取。牛皮石灰处理的时间比处理骨胶原所需时间长一些。

传统的工业上采用三种工艺制备明胶，即酸提取、碱提取以及高压蒸汽提取。其他的制备方法包括离子交换法和交叉流动膜滤法。

酸提取工艺适用于从猪皮和骨胶原制备食用和医用明胶。制备过程包括猪皮的浸渍，洗脱异物，在 1%～5%盐酸、磷酸或硫酸溶液中溶胀 10～30 h。然后，在 55～65℃下进行第一次萃取，随后，在较高温度下，多次萃取，最后一次萃取温度为 95～100℃，共萃取 4～5 次。除去油脂，过滤明胶溶液，除去离子，通过减压蒸馏浓缩至固含量为20%～40%，冷冻，挤成薄丝状物，干燥，研磨制得明胶粉末。

在碱提取工艺中，需要用饱和石灰水将原料浸泡数月，洗涤中和后再蒸煮提取，由此可得到高质量的明胶。从骨头中用碱提取明胶的过程包括，首先粉碎骨头，脱去油脂，使骨头碎片大小为 0.5～4 cm，脂肪量小于 3%，用冷的 4%～7%盐酸溶液处理 4～14 天，除去矿物质，即得到骨胶原。用水洗净后转移到石灰浆中，慢慢搅拌 3～16 周。水洗 15～30 h，除去石灰，酸化至 pH＝5～7。再用萃取方法进行处理。在整个制备过程中要保持洁净，防止受到细菌和蛋白水解酶的污染。

高压蒸煮法是为了使处于骨组织内部（羟基磷灰石包裹之中）的胶原发生部分水解，变成可溶性形式，以便在较低温度提取时能够溶解出来。

4.2.2 物理化学及生物学性能

商用明胶呈粗颗粒、粉末或薄片状，易碎，淡黄色。不同规格的明胶分子量为 2 万～25 万不等。干燥的商用明胶含有 9%～13%的湿气，无味，相对密度为 1.3～1.4。

明胶的理化性质与胶原蛋白来源、制备方法、提取和浓缩条件、受热历程、pH 值以及杂质或添加剂的化学性质有关，稳定性与 pH 值和电解质有关，随温度升高而下降。明胶在 100℃以上就会发生分解，使之完全燃烧的温度却高达 500℃以上。

明胶溶解于水、多元醇如甘油和丙二醇的水溶液以及极性大可形成氢键的有机溶剂如醋酸、三氟乙醇和甲酰胺等，不溶于极性较小的有机溶剂如丙酮、乙醇、醚、四氯化碳、二甲基甲酰胺、苯以及大多数其他非极性有机溶剂。

明胶在冷水中溶胀而不溶解，溶胀时放热，溶胀速率和程度是其特征性质，溶胀的明胶颗粒在 35℃以上溶解快。



在等电点时，明胶溶胀性最小；在低于等电点的 pH 值条件下，选择合适的阴离子可以控制溶胀；而在高于等电点的 pH 值条件下，主要是阳离子影响溶胀。溶胀速率符合二级动力学方程。

明胶溶于热水中形成黏稠溶液，在60～80℃水浴中可以制备含量为5%～20%的溶液，如果要得到25%～35%的浓溶液，需要加热至90～100℃。干燥明胶在45℃以上，相对湿度60%以上加热会逐渐丧失溶胀和溶解的能力。配制明胶溶液时，应先将其浸于冷水中数小时并放置过夜，使之充分溶胀，再加热溶解。

明胶溶液黏度与浓度、温度、明胶分子量、pH 值、添加剂和杂质有关。在低含量（1%～2%）时，溶液的黏度与浓度呈线性关系，随浓度增大而增大；随明胶溶液浓度逐渐增大，黏度迅速增大，黏度增大速率远快于浓度增大速率。温度对明胶溶液黏度的影响总体呈现随温度升高黏度降低的趋势。在较低温度时，温度降低对黏度影响较大。例如，将3%明胶溶液从31℃降至21℃，黏度增大近10倍。若在较高温度时，温度降低对黏度影响较小。40℃以上的明胶水溶液表现为牛顿流体行为，30～40℃的明胶溶液表现为非牛顿力学性质，这可能是因为明胶分子彼此联结而聚集的结果。当 pH 值小于3.5或高于10.5时黏度达到极大值。添加盐将使明胶溶液黏度降低。处于等电点的明胶溶液黏度最小。

0.5%以上的明胶溶液冷至35～40℃，溶液黏度增大，随后形成凝胶。水溶性的有机溶剂可能对明胶胶凝性质有影响。凝胶的刚性或胶冻强度与浓度、明胶固有强度、pH 值、温度和添加剂有关。明胶水溶液和凝胶易于生长微生物，受到蛋白水解酶的破坏。

由于在水解过程中产生自由的羧基和氨基使得明胶具有两性：在强酸溶液中，明胶带正电荷；而在强碱溶液中，明胶带负电荷；在等电点处，明胶所带净电荷为零。在等电点时，明胶的黏度、渗透压、表面活性、溶解性、透明度、膨胀度等均呈现最小值。等电点的大小与盐浓度有关，也与明胶的来源和制备方法有关。A 型明胶的等电点约为 pH = 7～9，B 型明胶等电点为 pH = 4.7～5.2。

由于明胶具有两性离解性质，加入盐如硫酸钠或反离子聚合物如阿拉伯胶会使明胶溶液形成凝聚。明胶是一种有效的保护胶体，可以阻止晶体或粒子的聚集，用以稳定非均相悬浮液。

在化学性质上，明胶呈现羟脯氨酸的阳性反应，与酸化的重铬酸钾或三硝基苯酚反应产生黄色沉淀，与糖和醛发生颜色反应，用单宁酸处理变浑浊。

4.2.3　产品及应用

由于明胶及其溶液的特性，而且纯化的医用级明胶比胶原成本低，使其在食品工业、医学领域等方面有广泛应用。

在医药工业上明胶主要用来制备软、硬胶囊。空胶囊及软胶囊胶皮的制备过程是明胶凝胶缓慢受热脱水的过程，最终制品中仍需保持一定水分，水分起着增塑剂作用以减少制品脆性、增加弹性。由于明胶易吸湿也易脱水，为了保证空胶囊具有一定的坚韧性、可塑性，可适当加入少量附加剂如羧甲基纤维素钠、羟丙基纤维素、山梨醇或甘油。明胶还可用作片剂等的载体或黏合剂。

明胶可以用作为血浆增容剂、伤口包扎材料、外科手术用的黏合剂和可吸收海绵体。机械强度要求较低时可以替代胶原用。明胶可以制成多种医用制品如膜、管等。为了使制品具有适当的力学性能，可加入甘油或山梨糖醇作为增塑剂，加入交联剂可以延长降解吸收时间。

明胶可以经过物理或化学改性后用于生物医学。将壳聚糖与明胶溶液通过简单机械共混而制成膜状或海绵状，可用于伤口包扎及止血材料，使两种材料生理功能的协同增效及材料本身理化性质得到改善。明胶与羟基磷灰石复合制备的 GH 型复合人工骨材料，通过组织学观察，表明该材料对肌肉组织无炎性反应，与骨组织构成骨性结合。利用乙烯基单体与明胶发生接枝共聚，在 $K_2S_2O_8$ – $NaHSO_3$ 引发剂作用下，在最佳条件制得的改性明胶黏度为73.7 MPa·s

4.3　纤维蛋白原和纤维蛋白

4.3.1　结构、来源及制备

纤维蛋白原是一种含2964个氨基酸的大分子糖蛋白，是存在于血浆中的一种蛋白，由两个相同的组分（均含有 Aα，Bβ，γ 链）组成六聚体，链间以二硫键相连。Aα，Bβ，γ 三条多肽链借助 AαCys28、γCys8 和 Cys9 构成对称性二聚体。单体中 AαCys36 与另一单体 BβCys65 组成的二硫键对形成二聚体分子也起到关键作用。Aα、Bβ、γ 三条多肽链相对分子质量分别为 66×10^3、52×10^3 和 46×10^3，并分别由610个、461个和411个氨基酸残基组成。三条链在肝脏由独立的多核糖体合成其前体蛋白（分别包括19、30、26个信号肽），在粗面内质网内将信号肽切除，经疏水反应及二硫键形成等加工后，折叠、装配成成熟的二聚体分子，最后经糖基化、部分磷酸化分泌到胞外。二聚化形成成熟的六链的纤维蛋白原，参与血液循环。牛血浆的纤维蛋白原和人类相似，分子量约为33万～34万，氨基酸的组成相差也不大。

纤维蛋白和纤维蛋白原的主要区别在于其在生理条件下的不溶性，对纤维蛋白进行氨基酸分析，结果与纤维蛋白原相似，但含糖组分约比纤维蛋白原少10%～20%。

纤维蛋白原和纤维蛋白主要来源于血浆，在血浆中的浓度约为200～500 mg/100mL。纤维蛋白原可从来源于多受体的混合血浆中提取，也可从自体同源的单一受体的血浆中获得。不管从哪一种血浆中提取都可以采用枸橼酸钠处理冷冻沉淀法、硫酸铵沉淀法、聚乙二醇沉淀法和快速乙醇沉淀法。其原理主要利用在所有血浆蛋白质中纤维蛋白原溶解性最差、在低温下更差的特性。用这些方法获得的浓缩纤维蛋白原常含有 XIII 因子和抑肽酶。进一步的分离纯化可以利用其在各种溶剂中溶解性差异及其等电点的溶解度最低的性质。

纤维蛋白的制备通常在血浆或富含纤维蛋白原的 Cohn 血浆组分中加入氯化钙，即可激活其中的凝血因子，使纤维蛋白原转化为不溶性的纤维蛋白。通过洗涤、干燥和粉碎，可得到纤维蛋白粉。先打成泡沫，再进行冷冻干燥，可制备纤维蛋白飞沫。不溶性纤维蛋白加压脱水，可以制备纤维蛋白膜。

4.3.2　物理化学及生物学性能

纤维蛋白原和纤维蛋白主要来源于血浆，因此具有明显的血液相容性和组织相容性，没有毒性和其他不良影响。纤维蛋白原的理化性质列于表6.6-40。

表6.6-40　纤维蛋白原的理化性质

项目	性质
分子量	340 000
沉积系数（$S_{20,w}$）/s	7.8×10^{-13}
平移扩散系数（$D_{20,w}$）/$cm^2\cdot s^{-1}$	1.9×10^{-7}
转动扩散系数/s^{-1}	4 000
滚筒速比（$O_{20,w}$）	2.34
微分比容（f/f_0）/$cm^3\cdot s^{-1}$	0.72
分子体积/nm^3	3.7×10^3
消光系数（A_{280}）	16.3



续表 6.6-40

项目	性质
特性黏度/$dL \cdot g^{-1}$	0.25
水化率/（g/g）	6
α-螺旋含量/%	33
等电点	5.5

在纤维蛋白原上存在几种蛋白质和细胞的特异性作用部位。①与血液凝固和纤维蛋白溶解有关的部位：Ca^{2+} 键合（calcium binding）；凝血酶分子断裂（thrombin cleavage）；聚合（polymerization）；连接（ligation）；纤溶酶分子断裂（plasmin cleavago）。②蛋白质结合部位：凝血酶；凝血因子Ⅻ；纤溶酶（原）；纤溶酶原激活剂；α_2-抗纤溶酶；粘连蛋白；血小板反应蛋白（thrombospondin）；胶原蛋白。③细胞结合部位：血小板；纤维原细胞（fibroblasts）；内皮细胞；单核细胞；巨噬细胞；红细胞；链球菌；葡萄球菌。因此，在凝血酶的作用下，纤维蛋白原断裂生成纤维蛋白，纤维蛋白继续聚合形成血块。纤维蛋白原分子末端与活化血小板上的整联蛋白受体 $\alpha_{IIb}\beta_3$ 具有很高的亲和性，纤维蛋白原的两端官能团将血小板桥连起来。这使纤维蛋白原或纤维蛋白具有止血和使血小板聚集的功能。

在没有凝血因子Ⅻ参与下制备的纤维蛋白，除可在脲中溶解外，其黏度性质、沉淀性质、光散射性、光学转动性质均和纤维蛋白原相同。纤维蛋白原含有 O-磺化酪氨酸和磷酸丝氨酸，因而亲水性基团比例高，含糖残基约为 4%～5%。

不溶性的纤维蛋白在 170℃以下是稳定的，能够耐受 150℃处理 2 h 以降低免疫原性。纤维蛋白的降解包括酶降解和细胞吞噬两种过程，降解产物可以完全吸收，降解速率随产品不同从几天到几个月不等。可以通过交联和加工形态控制其降解速率。纤维蛋白可以用不同方法进行化学改性，其中包括放射性碘化法，用重氮甲烷和甲醛甲基化，与合成高分子进行接枝和在纤维蛋白上进行酶的固定等。

纤维蛋白凝块可被血纤维蛋白溶解（纤溶）系统溶解。纤溶具有高度专一性。蛋白水解酶，如组织型纤溶酶原激活剂或尿激酶纤溶酶原激活剂，激活纤溶酶原生成纤溶酶。在纤溶酶作用下，纤维蛋白分子链断裂，凝块溶解。纤溶系统的活化因与纤维蛋白表面作用而得到很大的加强。

由于纤维蛋白原和纤维蛋白来源于血液，因此其制品的应谨防病毒污染。例如，在美国纤维蛋白密封胶已被禁止用于临床，尽管欧洲和日本仍在使用。使用巴氏消毒、超滤和紫外线灭菌及溶剂洗涤剂等方法可以消除病毒污染。若在纤维蛋白胶中采用牛凝血酶，应避免偶尔产生的免疫反应。

4.3.3 产品及应用

纤维蛋白原在临床上主要用作生物降解性黏合剂或密封胶。在欧洲已有冻干的人纤维蛋白原/因子Ⅻ和凝血酶的二组分试剂盒上市。纤维蛋白原与凝血酶分装在不同容器中，采用喷射等方式同时或先后作用于需粘接或密封的部位。纤维蛋白原和凝血酶作用产生的凝块附着在微湿或湿润的表面，经聚合后，形成半刚性的、不漏液体的密封胶，从而将组织固定在一起，阻止流血。密封胶的强度和生物学性质可通过改变纤维蛋白原、凝血酶以及加入的其他蛋白质的浓度加以调节。在伤口愈合的过程中，凝块将逐渐被纤溶系统降解。

人的纤维蛋白或经热处理后的牛纤维蛋白已用于临床。纤维蛋白粉可用作止血粉、创伤辅料、骨填充剂（修补因疾病或手术造成的骨缺损）等。纤维蛋白飞沫由于比表面大，更适于用作止血材料和手术填充材料。纤维蛋白膜在外科手术中用作硬脑膜置换、神经套管等。除利用纤维蛋白的止血功能外，纤维蛋白可明显地促进创伤的愈合，在愈合过程中，纤维蛋白被认为有明显的营养价值。另外，纤维蛋白可作为一种骨架，以促进细胞的增长，纤维蛋白还具有一定的杀菌作用，其沉积和移除的相对速率对维持血管完整起着重要作用。

纤维蛋白胶广泛用作手术治疗中的止血剂、密封胶、液体屏障和生物降解性填充基质。在止血、密封方面的应用如心胸手术的密封吻合和缝合，心包、胸膜或纵隔表面出血的止血，肝、脾或血友病患者外部流血的止血，外周神经的重新连接，硬脑脊膜密封防止脑脊髓液渗漏。纤维蛋白密封胶用于眼科上，用于晶状体穿孔的密封、泪腺和结膜的改造、角膜溃疡的修复等。在显微外科中（如耳鼻喉科），纤维蛋白胶用于听骨链的重构、鼓膜或卵形窗修复。纤维蛋白密封胶还应用在鼻中隔和声带手术中。此外，纤维蛋白密封胶在植皮和颅面修复、整形外科中均有应用。

Ethicon 公司在纤维蛋白的制备、加工方面做了大量工作，并制成了多种类型的生物医用产品用于临床。

4.4 甲壳质和壳聚糖

甲壳素的发现至今已有近 200 年的历史，最早由 Braconnot 发现于 1811 年，但误认为是纤维素。1823 年 Ordier 从昆虫翅鞘中分离出同样的物质，也没有发现氮元素的存在，仍把它看成是一种纤维素，并定名为甲壳素（chitin）。1824 年 Children 重复 Ordier 的工作并发现含有氮元素的量为 10%左右。在 1887 年 Edderbase 用盐酸水解甲壳素得到了氨基葡萄糖，并用化学方法和 X 射线衍射法确立了甲壳素的结构。

4.4.1 结构、来源及制备

甲壳素又称甲壳质、几丁质，是由β(1→4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡萄糖（即 N-乙酰-D-葡萄糖胺）组成的线性天然多糖。昆虫皮、虾蟹壳中均含有甲壳素。壳聚糖（chitosan）又称为壳多糖，是甲壳素的脱乙酰衍生物，化学结构为β(1→4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡聚糖。

甲壳素广泛分布于自然界甲壳纲动物的甲壳，真菌和植物的细胞壁中，其蕴藏量在天然有机高分子物质中占第二位，仅次于纤维素。

甲壳素是用虾、蟹壳等为原料分离无机盐和粗蛋白而获得的。提取过程包括用盐酸和氢氧化钠溶液转换溶解碳酸钙、提高温度水洗去除蛋白质，这样即可得到商品甲壳质。

壳聚糖由甲壳素在 40%～50%氢氧化钠水溶液中，于 110～120℃水解 2～4 h，断开酰胺键得到。此外，还可用酶法、微波法制备壳聚糖。目前，甲壳低聚糖的主要制备方法是化学法、糖转移法和酶解法。化学法主要有氟化氢降解法、酸水解法、氧化法。酶降解法有专一性酶降解法和非专一性酶降解法。目前大多数采用化学法提取甲壳低聚糖，但此法单糖含量高，低聚糖收率低，分离过程复杂，并且环境污染严重。而酶降解法工艺简单，环境污染小，并可以控制聚合度，是将来的发展方向。

4.4.2 物理化学及生物学性能

甲壳素是白色或灰白色无定形固体，大约在 270℃分解。几乎不溶于水、乙醇、乙醚、稀酸和稀碱，可溶于浓无机酸。甲壳素在甲磺酸、甲酸、六氟丙醇、六氟丙酮以及含有 5%氯化锂的二甲基乙酰胺或三氯乙酸-二氯甲烷混合溶剂中是可溶的。甲壳素能为活性组织的溶菌酶所分解。

壳聚糖是白色或灰白色、略有珍珠光泽的无定形固体，大约在 185℃分解。溶于水和稀碱溶液，可溶于稀有机酸和盐酸，但不溶于稀硫酸、稀硝酸、稀磷酸、草酸等。在稀酸中主链会发生降解，黏度慢慢降低。壳聚糖晶体化程度与去



乙酰化相关。50%脱乙酰化时，其晶体化程度最低。壳聚糖在体内能被溶菌酶水解，其降解速率与去乙酰化程度呈负相关，85%高度去乙酰化时，其降解过程需几个月时间。

壳聚糖是目前已知的天然多糖中惟一的碱性多糖，所带的正电荷，可与细胞表面带负电荷的基团相互作用，与细胞膜发生非特异性吸附，从而有利于细胞在壳聚糖材料表面黏附。壳聚糖具有较高的亲水性和吸水性，吸水量与其脱乙酰度有关，吸水过多会降低材料的强度，一般吸水 20 min 后便可达到饱和。

甲壳素和壳聚糖经过降解可以分别得到低分子量的甲壳素低聚糖和壳低聚糖。甲壳素低聚糖具有较高的溶解度，所以很容易被吸收利用。聚合度低于 10^4 的甲壳素低聚糖具有一定生理活性，在人体肠道内能够活化增殖双歧杆菌，提高巨噬细胞的吞噬能力，促进脾脏抗体的生长，具有抑制肿瘤细胞生长，降低血压、血糖、血脂、胆固醇的作用。同时具有较强抑菌、抗菌作用和显著的保湿、吸湿能力。

甲壳素和壳聚糖在体内通过刺激炎性细胞，产生溶菌酶而逐渐降解。除了溶菌酶的作用外，降解可能还与其他体液的作用有关。降解过程主要为解聚，最终产生 *N*－乙酰氨基葡萄糖和氨基葡萄糖。它们的降解产物为单糖体，对组织细胞基本无毒副作用。

通过甲壳素的羟基、壳聚糖的羟基和氨基，可以进行酰化、羧基化、羟基化、氰基化、醚化、烷基化、酯化、醛亚胺化、叠氮化、螯合、水解、氧化、卤化等化学反应，生成各种不同结构和不同性能的衍生物。

甲壳素、壳聚糖及它们的衍生物具有良好的化学、物理性质，能拉丝、能成膜、能制粒，无毒且具有生物相容性，体内的生物降解性能良好。具有多种生物活性，如抗微生物活性、抗肿瘤活性、免疫增强作用、抗凝血活性、促进组织修复、止血作用、抗溃疡及抗胆固醇活性等。

4.4.3　产品及应用

由于甲壳素、壳聚糖及它们的衍生物具有良好的生物相容性和可生物降解性，其降解产物无毒副作用、可被人体吸收，在体内不蓄积、无免疫性，以及它们特有的生物活性，因此，它们已广泛应用于生物医学领域。

甲壳素、壳聚糖用溶液纺丝可以得到纤维，用于制造吸收型手术缝合线。其抗拉强度优于其他类型的手术缝合线如 Dexon 和 Catgut，并有柔软、易打结、机械强度高、易被机体吸收、无炎症反应、有利于创口的愈合的特点。甲壳素型手术缝合线其机械强度可以保持 10～15 天，然后强度逐步下降，最后被人体降解吸收，属于快吸收型手术缝合线。

用壳聚糖制成止血海绵，能够立即止血。包扎用纱布经甲壳质粉末或壳聚糖溶液处理后包扎伤口，能立即止血，并有消炎作用，伤口愈合速率提高 22%～55%。伤口长好后纱布不粘连，甚至不留痕迹。

壳聚糖无纺布具有透气、透水性，可用于大面积的烧、烫伤护理，能吸收组织渗出液，防止感染。以甲壳素无纺布为主要材料制作的人工皮肤与创面的结合牢度好、透气、渗出性能好，能够止痛、止痒、促进创面愈合，还有抗真菌的作用。与常规疗法相比，采用人工皮肤后，创面可提前 3～5 天愈合。而当新皮肤长出后，人工皮肤会自动脱落。

壳聚糖作为药物载体材料使用时可以制成颗粒、片剂、膜剂、微胶囊等剂型。在药物释放后基体材料能够被人体降解吸收，不会对人体组织造成损害。

用各种甲壳素为主要材料制备的透析过滤膜、中空纤维、医用吸附剂、集束纤维等可用于制造各种人工器官，如人工肝脏、人工肾、人造骨、人造血管等。

甲壳素和壳聚糖可以用作为高分子药物。甲壳素能选择性地凝聚白血病的 L_{1210} 细胞、Ehrlich 腹水癌细胞，对正常的红细胞骨髓细胞无影响，可明显抑制肿瘤生长。壳聚糖能有效地增加巨噬细胞的吞噬功能和水解酶的活性，通过增强机体非特异性免疫系统的功能而抑制肿瘤生长。巨噬细胞激活后，除了本身的吞噬杀灭肿瘤细胞等功能增强外，又能分泌多种免疫因子调节其他细胞免疫与体液免疫。人体观察显示，摄食壳聚糖能有效降低血清胆固醇，同时可降低胃酸，抑制溃疡，具有健胃的作用。除此之外，甲壳素衍生物还可用于治疗过敏性皮炎，预防龋齿和牙周炎，除去和减轻口臭，可降低肾病患者血清胆固醇、尿素及肌酸水平等。

4.4.4　改性

对甲壳素和壳聚糖改性是通过引入其他官能基团、接枝或共混，改善其溶解性和成形加工性能。引入官能基团的改性有酰化改性、烷基化改性、醚化改性、Shiff 碱改性等。接枝改性的方法是通过在甲壳素的葡氨糖单元上接枝乙酰基单体或其他单体，合成半聚合物多糖。例如，壳聚糖与丙烯酸丁酯乳液接枝共聚后，产物的韧性大大提高，并且成膜后的耐水性提高。壳聚糖与丝心蛋白共混制成的微球可用于包裹药物形成药物缓释微球。聚乙烯醇与壳聚糖共混，可提高壳聚糖膜的选择性和延展性；壳聚糖与聚硅氧烷共混、交联，可制备具有微相分离结构的复合材料，用于制作抗凝血生物材料。

4.5　透明质酸

4.5.1　结构、来源及制备

透明质酸（hyaluronic acid）又称为玻璃酸，其结构为 *N*－乙酰基－D－葡萄糖胺和 D－葡萄糖醛酸交替连接而成的线形多糖，它是蛋白多糖中惟一不含硫酸基团黏多糖，呈双螺旋高级结构。透明质酸的结构非常规则，相同的双糖单位为透明质酸的基本结构单元，不同的动物组织与细菌来源的透明质酸无种属差异。透明质酸存在于结缔组织如关节、玻璃体、滑液、脐带、软骨、皮肤、鸡冠之中，以满足一些重要功能如韧性、支持结构以及细胞的代谢调节。透明质酸钠是透明质酸的钠盐形式。

透明质酸的传统提取方法是采用动物组织为原料，从人脐带、鸡冠、牛羊眼珠的玻璃体、鲸鱼软骨中提取透明质酸。主要工艺过程包括脱水、磨碎、浸泡、提取、除杂、沉淀和分离。这个过程必须是采集新鲜组织并经过冷冻处理，加上价格昂贵、含量很低、产品收率低以及使用大量的有机溶剂和酶，工艺复杂、操作单元多，使透明质酸的成本大大增加。用发酵法生产透明质酸是现在的发展方向。已报道的常用的产透明质酸菌主要为伯杰氏手册中链球菌的 A 组与 C 组，如化脓链球菌（*Streptococcus pyogenes* A 群）、兽疫链球菌（*Streptococcus* 200 *epidemicus* c 群）、马疫链球菌（*Streptococcus egui* c 群）、类马链球菌（*Streptococcus eguismilis* c 群）、缺乳链球菌（c 群）、鸡霍乱杆菌等。A 群主要是化脓链球菌等，系人体致病菌，较少使用，不宜作为生产菌种。C 群链球菌为非人体致病菌，比较适合于工业生产。国外近年来利用 C 群链球菌生产透明质酸已达到产业化阶段。

4.5.2　物理化学及生物学性能

透明质酸是一种天然的高分子直链多糖，分子量通常为 10^6～10^7，分子量不均一。呈白色，为无定形固体，无臭无味，有强吸湿性，溶于水，不溶于有机溶剂。与阿利新蓝、亚甲基蓝反应呈蓝色。对不同来源的 HA 无种属差异，只是相对分子质量不等。

商品透明质酸钠（sodium hyaluronic，SH），为白色纤维状或粉末状固体，有较强的吸湿性，溶于水，不溶于醇、酮、乙醚等有机溶剂。水溶液带负电，电泳时移向负极。

由于分子结构的特点使得透明质酸像“分子海绵”一样，可以吸收和保持其自身重量上千倍的水分，其溶液具有

独特的黏弹性，溶液的黏弹性随分子量和浓度的增加而增加。透明质酸是一种剪切稀化材料，随剪切速率上升，黏性下降。在高剪切速率下黏性下降能使表面移动变快，连接处能耗减小。

透明质酸无免疫原性，无免疫排斥反应，很容易通过化学修饰使羧基变成酯基，降低亲水性，增加黏度。

透明质酸大分子很容易发生降解，易因酸、碱或加热处理而分解；在铁、铜等金属离子和抗坏血酸或半胱氨酸等还原剂共存下，经氧自由基、X 射线、γ 射线、紫外线和超声波作用而降解。高分子量 HA 在酶、酸、加热等条件下可低分子化。温度对其影响很大，一般应保存在 60℃以下温度。在体内透明质酸主要发生酶解，在透明质酸酶（HAas）、β-D-葡糖苷酶和 β-N-乙酰-D-氨基己糖苷酶等存在下释放出单糖，单糖在胞质内进行氧化代谢，最后形成小分子代谢产物 H_2O 和 CO_2 排出体外。

透明质酸在组织生成、创伤愈合、肿瘤入侵和调节细胞功能等诸方面具有重要的生理功能，这与其具有填充空间，结构稳定，能保护细胞的生物学特性有关。透明质酸还可以与蛋白结合成分子量更大的蛋白多糖分子，它是保持疏松结缔组织中水分的重要成分。这种蛋白多糖通过氨基多糖与水结合，透明质酸-蛋白质-水形成的凝胶状态将细胞黏合在一起，发挥正常的细胞代谢作用及组织保水作用，并保护细胞不受病原菌的侵害，防止感染，使皮肤具有一定的韧性与弹性。

利用透明质酸分子中的羟基、羧基和乙酰基可进行化学改性。通过羟基进行化学交联已制得大量的透明质酸衍生物，所用交联剂包括甲醛、二羟甲基脲、二羟甲基亚乙基脲、乙烯基砜等。

4.5.3 产品及应用

透明质酸由于具有良好的生物相容性和可生物降解性，其降解产物无毒副作用、可被人体吸收，在体内不蓄积、无免疫性，加上它们特有的生物活性，已被广泛应用于生物医学领域。

在眼科手术中透明质酸钠凭借其高度的黏弹性，有助于造成手术空间，起着手术垫作用，如今已成为眼科显微手术必备之物。某凝胶已作为必备的填充剂被广泛用于白内障囊外摘除术、人工晶体植入术、视网膜剥离术和角膜移植术等多种眼科手术。此外，用于泪道再通和干眼症等方面。透明质酸钠的非炎组分（the noninflammatory fraction of Na-hyaluronan，NIF-NaHY）商品名为 Healon，在白内障手术过程中，摘除白内障晶状体，引入眼内塑料晶状体时，使用 Healon 可最大程度减少手术创伤。0.1%~0.2%透明质酸溶液对于眼综合症有很好的疗效。目前国内外在眼科使用的透明质酸钠制剂见表 6.6-41。

透明质酸的润滑与缓冲作用，使其应用于骨关节炎、肩周炎与类风湿性关节炎的治疗。治疗各种骨关节病时，注射透明质酸钠可以使机体的固体组织腔或液体组织腔内的黏弹性在病理情况下下降时，得以回升或增强，使其恢复功能。目前国内外用于骨关节炎的透明质酸钠制剂品种见表 6.6-42。

透明质酸作为药物载体可将各种药物导向送到各病理部位。让药物定位于作用部位同时缓慢释放，这样可大大增强药物的疗效。透明质酸用作毛果芸香碱的传递系统，治疗青光眼相关的眼内压升高。干扰素具有抗病毒和抗增殖作用，已用于治疗多毛细胞白血病、生殖瘤和卡氏肉瘤等，用透明质酸制得的 α-干扰素给药系统，和干扰素普通制剂相比，24 h 内，干扰素释放量减少 8 倍。

目前国内外已上市或正在研制的以透明质酸钠为药物载体的滴眼液见表 6.6-43。

表 6.6-41 国内外在眼科使用的透明质酸钠制剂

名称	来源	组成	$M_w/10^{-5}$	η_0/Pa·s
Healon	鸡冠	1 %SH	40	200
HealonGV	鸡冠	1. 4 %SH	50	2 000
Viscoat	发酵 HA + 鲨鱼 CS	3%SH + 4%CS HA	5，CS 2. 5	40
LAL	鸡冠	1%SH	9	3
Vitrax	鸡冠	3%SH	6.6	40
Amvisc	鸡冠	1. 2%SH	20	100
Amivsc plus	鸡冠	1.6%SH	15	68
Opegan	鸡冠	1%SH	15	8
Opelead	发酵	1%SH	26	50
(SLS-10，SL-1010)				
HylanG-F20	—	crosslinking SH	>50	—
Dispasan	发酵	1%SH	—	—
Lviz	鸡冠	1%SH	18	15

表 6.6-42 几种用于骨关节炎的透明质酸钠制剂

名称	来源	组成	$M_w/10^{-5}$
Hyalgan	鸡冠	1%HA	5.0~7.3
Artz	鸡冠	1%HA	6.0~12
NRD-101	发酵	1%HA	20~26
Shipete	鸡冠	1%HA	18~20



表 6.6-43 以透明质酸钠为药物载体的滴眼液

名称	组成	开发状态	厂商
Fiser	B105 + seimanoer	青光眼，Ⅲ期临床	Fidia
Fiser A609	SH + pilocarpine	青光眼，Ⅲ期临床	Fidia
Fiser C301	SH + seimanoer + pilocarpine	青光眼，Ⅲ期临床	Fidia
Runshu	SH + chloromycetine	抗感染 已进入市场	C. P. Freda
Jiepu	SH + arxinovy	抗感染 已进入市场	C.P.Freda
Vilun	SH + gentamycin	减少炎症 已进入市场	C.P.Freda
Zhendavita	SH + allantoin + zinc sulfate	减少炎症 已进入市场	C.P.Freda
Jiaomoning	SH + chondroitin sulfate	角膜损伤，干眼症 已进入市场	C. P. Freda
Diquedang	SH + neomycine sulfate + dexamethasone phosphate	减少炎症 已进入市场	C. P. Freda

在软组织充填和扩充治疗中将透明质酸制成一种不可溶的胶体物质，用于对皱纹和下陷的伤疤软组织的扩充治疗。Biomatrix 公司生产的这种胶体物质商品名为 Hylaform。美国和瑞典的两个临床研究中心对 Hylaform 治疗皱纹和下陷的临床效果作了评价，在 52 周的研究时间内，做定期检查。评价结果表明，60% 以上的患者 6 个月后表面伤口均恢复良好，未发现有过敏反应、免疫原反应以及全身系统的副反应。该产品已被欧洲批准作为医治皱纹及下陷的充填性生物医用材料。

透明质酸及其衍生物可用作为组织工程支架材料。在透明质酸苯酯无纺布上，细胞易黏附、扩增并呈相当均一的细胞分布，超过 90% 的细胞具有高活性。体内研究也证明了在该材料中培养的人体软骨细胞具有类似于软骨的稳定性结构和相容性。软骨胶原又稳定了软骨细胞周围的细胞外基质，进而确保软骨类组织的生长。透明质酸苯酯的微孔膜已被证明是培养和输送活性角质化细胞，作为烧伤、慢性溃疡治疗的一种最佳材料。

国外自 20 世纪 80 年代实现了发酵法生产透明质酸，大大降低了生产成本，在生产透明质酸的十余家厂家中有 3～4 家使用发酵法。我国透明质酸年产量约 2 t，有近 10 家生产厂，都使用从动物组织提取的方法。

4.5.4 改性

纯透明质酸具有易溶于水、吸收迅速和在组织中停留时间短等特性，限制了它用于制备对硬度、机械强度和稳定性有一定要求的生物材料，所以需要进行化学修饰，以制成更稳定的固态材料。改性通常采用交联的方法，交联后形成大分子网状结构制备不溶性的凝胶或膜材料，其交联度可根据交联剂和反应时间来控制，不同交联度在体内的降解时间不同。常采用的交联方法有双环氧化物交联、碳化二亚胺交联、酰肼交联、蛋白质桥交联、活化聚乙二醇法、离子法、四丁铵盐法和琥珀酸酐法等。用二乙烯基砜（DVS）作为交联剂，可得到性能变化很大的 HA 类凝胶。在室温下，DVS 很容易和透明质酸碱性水溶液反应而生成交联的 HA 凝胶，这个反应进行得很快，在几分钟内能得到凝胶。一般用 DVS 改性得到的透明质酸凝胶拥有特殊的生物相容性和其他有用的性能，使它们成为医学应用上极好的产品。用醛作为交联剂，可得到唯一可溶的透明质酸衍生物（透明质酸流体）。

4.6 纤维素

纤维素是由 D－吡喃葡萄糖经由 β－1,4 糖苷键连接的高分子化合物，具有不同的构型和结晶形式，是构成植物细胞壁的主要成分，常与木质素、半纤维素、树脂等伴生在一起，是存在于自然界最丰富的生物高分子。

通过对纤维素分子上羟基的酯化、硝化、醚化和氧化，可以制备具有各种性能的纤维素衍生物。不同的衍生物其使用性能有很大差异。

4.6.1 生物吸收纤维素

(1) 制备及性质

在各种纤维素衍生物中，只有氧化纤维素在人体内可吸收，具有生物降解性。纤维素链中每个葡萄糖环上有 3 个活泼的羟基：一个伯羟基和两个仲羟基，纤维素的氧化反应通常发生在这 3 个羟基上，可生成醛基、酮基、羧基。在氧化时，通常伴随着纤维素大分子链的降解。氧化剂和氧化条件不仅决定了氧化产物羧酸基团的含量，而且也控制着副反应，纤维素的去晶化，醛基和酮基的形成。这些因素与纤维素的降解有很大关系。

一般性氧化剂（如 NaClO，H_2O_2，过硫酸）氧化纤维素单元的各个碳原子上的羟基产生无规氧化。在氧化的同时，由于 β 消除反应的发生，纤维素大分子降解强烈，对降解度和氧化度不能控制。但一些选择性氧化剂则可降低或避免纤维素氧化过程中的降解。选择性氧化可以在 C_6 位和 C_2、C_3 位氧化。用作医用可吸收止血纱布的通常为 C_6 位选择性氧化纤维素。尽管有许多氧化剂体系已用作纤维素的选择性氧化，只有采用 NO_2 氧化制得的氧化纤维素，羧基含量高，物理性质好。NO_2 氧化可在气相和溶液相中进行。气相氧化时，采用气态的 NO_2 氧化纤维素，反应温度为 25℃。其优点是成本低，易于除去残余 NO_2；缺点是装置复杂，要求氧化装置能进行气体循环、除去反应热、反应完成后用水洗涤氧化产物。液相氧化时，将 NO_2 引入其惰性溶剂中，生成 20% 溶液，纤维在溶液中均匀氧化，反应温度为 25℃。不管是气相氧化还是液相氧化，纤维素必须保持一定湿度，此外



N_2O_4 吸附量的对数值与温度的倒数成正比，而纤维素氧化取决于 N_2O_4 吸附量。22.5℃时，纤维素对 N_2O_4 吸附量在 10 min 内快速上升到一个最大值，随后，很快下降至某一值并保持不变。生成的羧酸基的量稳定增加。

氧化纤维素 pH 值为 2～4。氧化纤维素的降解可通过水解和酶解进行，降解产物为葡萄糖和葡糖醛酸，可被机体代谢。在植入体内后氧化纤维素吸收周围体液，在数小时内其抗拉强度明显下降，并逐渐转变成棕黄色凝胶状物。该凝胶状物进一步被溶蚀成碎片，溶解在周围体液中，纤维结构在数天内消失殆尽，2 周后 80% 氧化纤维素被机体吸收。

（2）产品及应用

氧化纤维素已广泛应用于神经外科、矫形外科、妇外科、腹腔外科、心血管外科、胸科、头颈手术、骨盆手术等外科手术中，主要用作为可吸收止血剂和可吸收粘连屏障剂（表 6.6-44）。

当与血液接触时，红细胞降解形成的血酸引起氧化纤维素变成棕黑色或黑色。氧化纤维素的低 pH 值是其具有止血作用的原因之一，但由于羧基在血液中很快被中和，这种效应是短暂和轻微的；具有止血作用的主要原因是其化学活性和机械作用。氧化纤维素会使血小板活化。当它与血液接触时，氧化纤维素发生水化作用而溶胀，随着降解的发生而凝胶化，形成所谓的人工凝块，从而阻塞那些受损血管。由于 Ca^{2+} 在凝血过程中发挥重要作用，通过离子交换制得的钙修饰氧化纤维素具有更好的止血效果。

氧化再生纤维素已在临床上用作可吸收粘连屏障剂，在分离开粘连组织后在其下面的腹膜细胞能修复受损膜表面，在发挥粘连屏障作用后 4 周内从植入部位消失，不再会发生异物反应。

此外，由于 pH 值低，氧化纤维素对很多病原菌具有抗菌活性；其上的羧基可与许多化学组分如肝素、组织纤溶酶原激活剂、Na^+、Ca^{2+} 等通过吸收、吸附、离子键合或肽键等连接起来，具有更强的止血和阻止粘连功能。

表 6.6-44　生物吸收性氧化纤维素产品

产品	材料	制造商
SURGICEL™可吸收止血剂	氧化再生纤维素	Ethicon, Inc
SURGICEL™Nu－Knit 可吸收止血剂	氧化再生纤维素	Ethicon, Inc
OXYCELTN 可吸收止血剂	氧化纤维素	Becton－Dickinson, Inc
INTERCEEDTu 可吸收粘连屏障	氧化再生纤维素	Ethicon, Inc

4.6.2　医用膜纤维素

纤维素及其衍生物作为分离膜材料可追溯到 100 年前，人们用铜氨法制备再生纤维素膜，1960 年 Leob 和 Sourirajan 采用乙酸纤维素成功地制得反渗透脱盐膜。近年来，各种高性能功能性纤维素及其衍生物膜层出不穷，并已成功地应用于反渗透、超滤、微滤、气体分离、渗透汽化等膜过程中，已在水处理、食品、制药、生物制品和气体的分离、浓缩、提纯等方面得到了广泛的应用。在医学上纤维素最重要的用途是制作各种医用膜。

制作医用膜使用的纤维素为再生纤维素。再生纤维素是指将天然纤维素通过化学方法溶解后再沉淀析出得到的纤维素，也称为纤维素Ⅱ（cellulose Ⅱ）。它不同于天然纤维素之处在于分子量（或聚合度）较低，分子缠结较少，结晶度较低。严格地讲，因为处理过程中伴有分子量的降低，再生都是不完全的。目前再生纤维素的生产方法主要有以下三种：①铜氨法，将纤维素溶于铜氨溶液中形成可溶性配合物，然后与酸反应再生；②黏胶法，纤维素与碱和二硫化碳反应，生成黄原酸，然后与酸反应再生；③热塑性醋酸纤维素与碱反应水解后也可再生。

再生纤维素在多数有机溶剂中不溶，具有极好的耐溶剂性，无论在干态或在有机溶剂中都具有高的玻璃化转变温度，为 240～260℃，但温度超过 240℃时纤维素开始热分解。再生纤维素同天然纤维素一样具有高度亲水性，因此对蛋白质的吸附极低，再生纤维素膜表现出较强的耐污染性，通量衰减很低，易于清洗，清洗后的通量可以恢复到原来的值。再生纤维素对生物体无毒性，具有良好的生物相容性。

再生纤维素膜的制备主要有两条路线，一种是纤维素溶解于溶剂中形成高分子溶液，由相转化法制膜；另一种是由热塑性、可溶解于许多有机溶剂中的纤维素醚和酯的衍生物如硝酸纤维素、醋酸纤维素等按相分离法制作多孔膜，然后用氢氧化钠水溶液进行皂化反应，使酯基水解为羟基，把纤维素衍生物转变为纤维素。但这样制得的再生纤维素的平均分子量较低（不超过 315×10^4），膜在干态下机械强度较差、膜较脆，在操作中很容易断裂。所以目前较好的方法是第一种。

硝酸纤维素是由浓硝酸和浓硫酸的混合酸处理而得到的膜材料，是最早使用的血液透析膜材料，可用于血液过滤。但是由于这种透析膜存在的缺陷，如膜的制造困难，易于燃烧，也不够稳定，现在通常已不使用。

醋酸纤维素膜是纤维素上的羟基被乙酰基部分取代，乙酰化程度、增塑剂的性质与比例和纤维素分子的链长决定了产物的性质。羟基被乙酰基取代后减少了氢键的影响，增加了链分离，使高分子极性降低，因而可以采用溶剂浇注法和熔融法进行加工。醋酸纤维素膜已用于体外的血液净化系统。

目前人工肾使用较多的透析膜材料是铜氨法再生纤维素膜，有平膜型、管型和空心纤维型多种形式，亦可对活性炭进行包膜。尽管铜氨法再生纤维素膜在临床应用上获得成功，但长期连续使用也可能引起神经障碍、色素沉积、暂时性白细胞减少症等问题。为了提高其血液相容性并降低白细胞减少症，已使用叔氨基、羟基、磺酸基、磷酸酯基对纤维素进行取代改性；对平板型和中空纤维型的纤维素血液渗析膜，进行氯乙酰化和磺化以提高其血液相容性。

4.6.3　药用纤维素

纤维素分子上的羟基通过酯化、醚化，可以形成种类繁多的纤维素衍生物。取代基不同的衍生物其使用性能有很大差异，在给药系统中可以作为药物粘接剂、增稠剂、悬浮剂和稳定剂等使用。表 6.6-45 列出了在药剂中使用的纤维素衍生物的性质及用途。

（1）羟丙基纤维素（hydroxypropyl cellulose，HPC）

羟丙基纤维素（HPC）是一种水溶性的非离子型纤维素醚，是以木浆纤维素或棉短绒为原料，经 NaOH 碱化、压榨后，采用环氧丙烷或氯代丙醇为醚化剂，进行醚化反应制得的。制备方法分为均相制备和非均相制备两种，非均相制备又分液相法和气相法。

液相法是在稀释剂的存在下碱纤维素与醚化剂进行的反应，产品在稀释剂中可以保持不溶解。常用的稀释剂有甲苯、丙酮、异丙醇、叔丁醇或其混合溶剂。在液相法中惰性溶剂的存在大大减少了碱、水和醚化剂的消耗量，并且有利于传热和抑制碱纤维素的水解，从而使产品的均匀性得到改善；但该方法增加了溶剂回收工艺，工序较多。

气相法是通过碱纤维素和醚化剂直接进行气-固反应，在反应过程中不添加稀释剂或添加剂。其优点是工艺简单，操作方便，缺点是醚化剂的消耗量很大。



表 6.6-45　纤维素衍生物结构、性质和用途

名称	R	性质	用途
醋酸纤维素(cellulose acetate，CA)	—H，CH_3CO—	水中不溶，不溶胀，可溶 CH_2Cl_2	包衣材料、膜材等
醋酸纤维素酞酸酯(cellulose acetate phthalate，CAP)	—H，CH_3CO—	pH<6.0 不溶，溶于丙酮+（乙醇或甲醇）混合溶剂	肠溶包衣材料黏合剂、增黏
羧甲基纤维素钠（Carboxymethyl cellulose sodium，CMC-Na）	—H，—CH_2COONa	易溶于水，交联后，不溶于水，但可溶胀	增稠、助悬剂、崩解剂
甲基纤维素(methylcellulose，MC)	—H，—CH_3	冷水中溶解，溶胀，60～70℃凝胶化，沸腾时沉淀	黏合剂、增黏、增稠、助悬剂、崩解剂
羟丙基纤维素(hydroxypropyl cellulose，HPC)	—H，CH_2—CH（CH_3）—O_mH	低取代度 HPC 在水中不溶，可溶胀	片剂、崩解剂
羟丙甲纤维素(hydroxypropyl methylcellulose，HPMC)	—H，—CH_3 —H，CH_2—CH（CH_3）—O_mH	冷水中易溶，热水中凝胶化	低黏度，可作黏合剂、增黏剂、助悬剂，高黏度，缓释片骨架
羟丙甲纤维素酞酸酯（hydroxypropyl methylcelluclose phthalate，HPMCP）	—H，—CH_3， —$CH_2CHOHCH_2OCC_6H_4COOH$	pH=5.0～5.8 溶解，溶于丙酮及与乙醇、甲醇混合溶剂	低黏度，可作黏合剂、增黏剂、助悬剂，高黏度，缓释片骨架
醋酸羟丙甲纤维素琥珀酸酯（hydroxypropyl methylcellulose acetate succinate，HPMCAS）	—H，—CH_3，CH_3CO—，—$OCCH_2CH_2$COOH，CH_2—CH（CH_3）—O_mH CH_2CH（CH_3）O $COCH_3$	pH=5.5～7.1 溶解，溶于丙酮及与乙醇、甲醇混合溶剂	低黏度，可作黏合剂、增黏剂、助悬剂，高黏度，缓释片骨架
乙基纤维素(ethylcellulose，EC)	—H，—C_2H_5	不溶于水、酸、碱溶液，溶于乙醇、甲醇丙酮、CH_2Cl_2 等	缓释制剂包衣材料、阻滞剂、黏合剂
羟乙基纤维素(hydroxyethylcellulose，HEC)	—H，—C_2H_5，—C_2H_4OH， —$CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	溶于冷、热水，一般有机溶剂中不溶	增稠、助悬、分散、胶凝黏合剂等及缓释材料

均相法是在非水溶剂体系中如肼（单组分体系）、多聚甲醛-二甲基亚砜（双组分体系）和 SO_2-NH_3-甲酰胺（三组分体系），纤维素形成足够稳定的加合物；然后该加合物在过量极性有机介质中发生溶剂化作用，导致纤维素溶解，最后在溶液中再与醚化剂反应。其优点是反应条件容易控制，反应取代较均匀。但目前纤维素的非水溶剂体系的均相反应由于溶剂回收和循环使用仍存在一定问题，还没有实现工业化。

HPC 呈灰白色，无臭，无味，无毒，粉末状，软化点为 130℃。HPC 溶于低于 40℃的水中，而不溶于 50℃以上的水中，只有极微的吸湿性，化学惰性，不受酸碱的影响，水溶液的 pH 值为 5～8.5。10%溶液的黏度不低于 0.145 Pa·s。可溶于多种极性有机溶剂并具有良好的成膜性质。

HPC 根据羟丙氧基含量的不同可分为低取代度羟丙氧基纤维素（L-HPC）和高取代度羟丙氧基纤维素（H-HPC）两大类。羟丙氧基含量在 20%以下的为 L-HPC；羟丙氧基含量在 20%～80%的为 H-HPC。在医药工业中应用的 HPC 是 L-HPC。

HPC 作为药物粘接剂可以避免药效降低或丧失。HPC 在溶液中具有增稠、乳化、分散、抗霉菌等作用，因此它可以作为药物的增稠剂、悬浮剂和稳定剂，并对药物有微粒包封作用。它已经成功地用作药物的载体、药片的薄膜包衣和微胶囊包衣材料，能改造药物剂型、改善给药方式和提高疗效。

（2）羧甲基纤维素（carboxymethyl cellulose，CMC）

羧甲基纤维素（CMC）是水溶性阴离子纤维素醚。由于酸式的水溶性较差，因而产品普遍制成钠盐。CMC 的工业生产方法，按醚化介质的不同分为水媒法和溶媒法两大类。溶媒法是在碱化和醚化反应中，加入有机溶剂作为反应介质的方法，适用于生产中高档 CMC。水媒法是在碱化和醚化反应过程中不加有机溶剂，而以水作为反应介质的方法，用于生产碱性中低档 CMC。

水媒法将碱纤维素与醚化剂在存在游离碱和水的条件下进行反应。水媒法设备简单、投资少、成本低，生产的 CMC 为中低档产品，用于洗涤剂，纺织上浆，粘接剂和石油工业等。

溶媒法在反应过程中用有机溶剂作介质，与水媒法类似，它的反应过程也由碱化和醚化两个阶段组成，但因介质不同两者的工艺过程有较大的差别。溶媒法省去了水媒法所固有的浸碱、压榨、粉碎、老化等工序，碱化、醚化均在捏和机中进行，反应过程传热、传质迅速，均匀，稳定，主反应快，副反应少。醚化剂利用率较水媒法提高 10%～20%，所得产品均一性、透明度及溶解性能好，是整个纤维素醚工业发展的方向。同时，溶媒法与传统水媒法相比，工序少，生产周期短。但溶媒法使用昂贵的有机溶剂作介质在成本中所占比例大，此外，使用大量的有机溶剂，在安全生产方面必须采取一系列的措施，才能保证生产的顺利进行。因此，溶媒法目前一般用于生产中高档次的 CMC 产品。

CMC 为白色纤维状或颗粒状粉末，无毒，无臭，无味，有吸湿性，极易溶于水，水溶液具黏性。不溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂。聚合度为 200～500，M_r 为 9 万～70 万。1%水溶液 pH 值为 6.5～8.5。当 pH>10 或<5 时，其胶液黏度显著下降。在 pH 为 7 左右时保护胶体性最差。不同的 CMC 有不同的醚化度，醚化度 0.8 以上耐酸性和耐盐



性好。CMC 有低黏度、中黏度、高黏度和特高黏度之分，在 20℃以下，黏度迅速上升，45℃则变化缓慢，80℃以上较长时间加热可使胶体变性而使黏度显著下降。

由于 CMC 水溶液具有增稠、成膜、粘接、水分保持、胶体保护、乳化及悬浮等作用，因此，在医药领域用作为药物的增稠、助悬剂、崩解剂。

(3) 羟丙基甲基纤维（hydroxypropyl methylcellulose，HPMC）

羟丙甲纤维素（HPMC）是用适当等级的甲基纤维素径氢氧化钠处理后在高温高压下与氧化丙烯反应得到的。HPMC 呈白色至乳白色纤维状或颗粒状流动性粉末，无毒，无臭，无味，在冷水中易溶，热水中凝胶化。加热和冷却可在凝胶和溶液两种状态中互相转化。溶于乙醇、氯仿和乙醚及甲醇和氯甲烷的混合溶剂中。有部分型号的产品可溶于 70%乙醇、丙酮、氯甲烷和异丙醇的混合溶剂以及其他有机溶剂。表 6.6-46 列出了药用羟丙基甲基纤维素的黏度和用途。

其水溶液是具有黏性的胶体溶液，耐热，1%水溶液的 pH值为 4～8，在 pH 值为 3.0～11.0 之间溶液稳定。由于 HPMC 水溶液具有增稠、成膜、粘接、水分保持、胶体保护、乳化及悬浮等作用，因此，在医药领域用作为药物的黏合剂、增黏剂、助悬剂、高黏度缓释片骨架。

表 6.6-46 药用规格的羟丙基甲基纤维素

产品名	用途	黏度 /10^{-9} Pa·s
METHOCEL E4 CR PREMIUM	特级（控释用）粉状羟丙甲纤维素	4 000
METHOCEL E10M CR PREMIUM	特级（控释用）粉状羟丙甲纤维素	10 000
METHOCEL K100－LV PREMIUM	优级粉状羟丙甲纤维素	100
METHOCEL K100－LV CR PREMIUM	特级（控释用）粉状羟丙甲纤维素	100
METHOCEL K4M PREMIUM	优级粉状羟丙甲纤维素	4 000
METHOCEL K4M CR PREMIUM	特级（控释用）粉状羟丙甲纤维素	4 000
METHOCEL K15M PREMIUM	优级粉状羟丙甲纤维素	15 000
METHOCEL K15M CR PREMIUM	特级（控释用）粉状羟丙甲纤维素	15 000
METHOCEL K100M PREMIUM	优级粉状羟丙甲纤维素	100 000
METHOCEL K100M CR PREMIUM	特级（控释用）粉状羟丙甲纤维素	100 000

(4) 微晶纤维素（microcrystalline cellulose，MCC）

微晶纤维素（MCC）是天然纤维素经稀酸水解并经一系列处理后得到的产物。MCC 呈白色多孔性微晶状易流动的颗粒或粉末，无毒无味，不溶于水、稀酸、有机溶剂和油脂，在稀碱溶液中部分溶解、润胀。不同的产品在聚合度、结晶指数、晶粒大小、吸水值、润湿热、比表面积及反应性能等方面不同。几种微晶纤维素的比表面积和平均粒径见表 6.6-47。MCC 都保留有纤维素的结晶，结晶度与晶体大小都比纤维原料的要大，结晶度 K_p 一般都在 0.60 以上。不同种类及不同浓度的 MCC 吸水值都有所不同，一般可吸收 2～3 倍水分而膨胀。MCC 的数均长度（L_n）和长均长度（L_e）一般在几十至一百多微米不等。

在医药领域中 MCC 主要用作两个方面。一是利用它在水中强力搅拌下易于形成凝胶的特性，用于制备膏状或悬浮状类药物。二是利用其吸水、成形等特性，用于作为药物的赋形剂、填充剂、崩解剂、干燥黏合剂和吸收剂。

表 6.6-47 微晶纤维素规格与粒径

型号	比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	平均粒径/μm
Avice pH 101	11.2	50
Avice pH 103	11.5	50
Avice pH 102	10.0	100
Avice pH 105	20.7	20

4.7 海藻酸盐

4.7.1 结构与来源

海藻酸盐（alginate）又称为藻朊酸盐，是一类从褐藻的细胞壁中提取出来的多糖，它是由 β－D－甘露糖醛酸和 α－L－古洛糖醛酸聚合而成的线形高聚物，整个大分子链是由 α－L－古洛糖醛酸残基的均聚区（G 区）、β－D－甘露糖醛酸残基的均聚区（M 区）和两种糖醛酸残基的杂聚区三部分排列而成。海藻酸盐的物理性质和凝胶特性取决于糖醛酸残基的相对组成和 3 个区的分布。褐藻经加工后，得到的海藻酸盐是水溶性的钠盐。

海藻酸盐可以从巨藻、海带、叶藻、鹅掌菜、爱森藻、马尾藻、墨角藻等中提取，不同来源的海藻酸盐两种糖醛酸在分子中的比例以及其所在位置不同，会导致海藻酸的性能如黏度、凝胶性等各异。

4.7.2 物理化学及生物学性能

由 D－甘露糖醛酸和 L－古洛糖醛酸构成线形嵌段共聚物的海藻酸盐带负电荷，每条海藻酸盐分子链通过其聚 L－古洛糖醛酸链段与许多条其他分子的相应链段形成二聚体，而含有 D－甘露糖醛酸单元的链段不发生二聚合，因此，海藻酸盐凝胶的性质取决于分子中 D－甘露糖醛酸或 L－古洛糖醛酸的含量。L－古洛糖醛酸含量高的海藻酸盐，由于脱水收缩，形成刚性和脆性的凝胶，而 D－甘露糖醛酸含量高的海藻酸盐凝胶具有弹性。一价离子和 Mg^{2+} 不能形成凝胶，Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 比 Ca^{2+} 形成的海藻酸盐凝胶更强。

海藻酸盐无论是在水溶液中或是在含有一定分量水分的干晶中，都在不同程度上产生降解，因而其平均分子量与分子量分布范围也不断变化。所以在储存中保质极为困难；在生产过程中，难于控制，在应用上也很容易变质。海藻酸盐可以发生热降解、酶降解、机械降解及射线降解等，其中在自然状态主要是酶降解。海藻酸酶是一种裂解酶，它在 27～30℃下活性最大，但在 50℃下 10 min 后就失掉活性；在生产中使用甲醛或氯化锌使其失活。在体内海藻酸盐缓慢降解为甘露糖或古洛糖，随尿排出。

海藻酸盐多糖是一种天然活性物质，有良好的生物相容性，无毒副作用，可作为细胞的抗寒保护剂，还具有降血糖、抗氧化、增强免疫活性等作用。

4.7.3 产品及应用

由于良好的生物学性质和流变学特性，海藻酸盐在生物医学领域已有各种应用。在医药方面海藻酸盐作为一类高效



的生物黏附剂，制剂上常用作增稠剂和乳化剂，也可用作微囊化材料；在组织工程中作为支架材料。医用级海藻酸盐已得到 FDA 认可并已上市。

海藻酸盐在药物制剂、细胞包载和酶固定方面得到广泛应用。将海藻酸钠与磷酸氢钙混合作为骨架材料，再与药物混匀后，经制片工艺得到的长效片服后遇消化液时生成海藻酸钙凝胶，在胃液中不溶，在肠液中药物缓慢溶解扩散释出。如硝酸异山梨醇长效片（20 mg/片），对控制心绞痛有较好的疗效，且副作用较小。将细胞包载于 Ca^{2+} – 海藻酸盐凝胶球中是近期最广泛采用的固定活细胞的技术，已包载的细胞有细菌、酵母、霉菌、海藻、植物和动物细胞等。包载的过程如下：将悬浮有细胞的 2% ~ 4% 海藻酸盐的水溶液滴加到 Ca^{2+} 溶液（$CaCl_2$，0.05 ~ 0.1 mol/L）中，液滴立即固化，形成离子移变凝胶，细胞便被包载于其中。海藻酸盐包载细胞的优点有：包载条件非常温和；绝大多数细胞被包载后，仍具有活性；不要求化学连接，细胞不需与任何有毒的化学晶接触；包载过程在中性的等张缓冲介质中进行，温度在 0 ~ 100℃。海藻酸盐溶液在与细胞混合前，可先高压灭菌或无菌过滤处理，因而，这种凝胶包载易于在无菌条件下进行。因为凝胶是由 Ca^{2+} 交联作用引起的，对 Ca^{2+} 亲和力大的物质将会使凝胶失去稳定性。因此，不能采用磷酸盐或柠檬酸盐缓冲溶液。在组织工程方面，将海藻酸钠制成含 k – 弹性蛋白 – Ⅰ型胶原 – 海藻酸钠复合水凝胶，植入裸鼠体内 4 ~ 12 周后，用肉眼观察、显微观察以及超微结构分析，都可以看出在这种水凝胶上生长的新生软骨与天然耳廓软骨极为相似。而免疫化学和电镜分析也证明了新生软骨中含有弹性软骨细胞外基质的主要成分如Ⅱ型胶原、蛋白聚糖以及聚集良好的弹性纤维。

4.8　淀粉

4.8.1　结构与制备

天然来源的淀粉（starch）有直链淀粉与支链淀粉之分，两者重复单元是 D – 吡喃葡萄糖，但重复单元连接方式不同，直链淀粉只含有 α – 1,4 糖苷键，而支链淀粉除了 α – 1,4 糖苷键外还含有 α – 1,6 糖苷键。直链淀粉呈螺旋结构，结晶度高；支链淀粉呈树枝状结构，结晶度低。

淀粉种类很多，有玉米淀粉、米淀粉、小麦淀粉、马铃薯淀粉等，由于来源不同，每种淀粉的直链与支链结构、比例不尽相同。药用淀粉通常为玉米淀粉，中国药典中对其他淀粉含量规格也有规定。

4.8.2　物理化学性能及应用

淀粉一般呈半晶态，在水中不溶，只分散，加热到60 ~ 70℃开始溶胀，即糊化，糊化后成半透明凝胶，有较大黏性，糊化后的淀粉浆经脱水干燥后，即为糊化淀粉，成为可溶性的无定形粉末。糊化和凝胶是淀粉的固有属性，是由淀粉的分子结构所决定的。

淀粉是一种食品，也常用作为药物辅料。以淀粉微粒作为药物载体的报道很多。目前，淀粉微球的制备方法主要有物理法、化学法和反相微乳液法。

反相微乳液法是近年来发展起来的制备纳米淀粉微球的新方法，基本过程是：将淀粉溶解在水中，作为水相分散于含有适量表面活性剂的有机溶液中，形成均匀、稳定、透明的微乳液，在快速搅拌下加入适量的交联剂使处于溶解状态的淀粉分子交联成细小的微球从液相析出。

纳米淀粉微球在生物医药领域的用途有许多方面，如作为免疫载体。免疫分析现在已作为常规的分析方法，对蛋白质、抗原、抗体乃至整个细胞定量分析发挥巨大的作用。淀粉分子有很多羟基，具有强亲性，对非特异性蛋白吸附量小，因此可以作为新型标记物载体。作为药物控释载体，如鼻腔内给药的淀粉微球。这种给药方式能保护心血管药物、肽类及蛋白质类等口服时受酶作用，提高药物的稳定性和生物利用度。其他的用途如作为生物物质的吸附分离、栓塞技术、磁性药物微球等方面。

4.9　白蛋白

4.9.1　结构、来源及制备

人血清白蛋白（human serum albumin，HSA）由 18 种氨基酸 585 个氨基酸组成，分子量为 68 000。单条多肽链由大约 17 个二硫键交叉连接，每分子只含有一个游离 SH 基。前体 HSA（prepro HSA）在肝脏中合成，进入内质网后被信号肽酶切除具有 18 个氨基酸残基的信号肽，生成的 proHSA 到达高尔基体，6 个氨基酸残基 pro 被切除形成成熟的 HSA。

HSA 在人血浆中含量极其丰富，成年人每升血液中含 40 g 左右。目前，HSA 主要是靠收集人的血液通过分级过滤获得。为了克服血浆和胎盘来源有限，且容易导致污染，通过基因工程技术把人血清白蛋白基因克隆到微生物、动物或植物宿主上进行高效表达是最具有前景的方法。

4.9.2　物理化学、生物学性能及应用

HSA 在人体内功能主要起维持血液的正常渗透压和运送亲水分子的作用。

血浆蛋白与多种物质结合成复合物，便于在血液中的运输。其中白蛋白与脂肪酸结合，使其成为水溶性；它也可以与一些小分子物质（如激素）呈可逆性的结合，防止它们从肾脏流失，并通过结合态和游离态之间的动态平衡，维持血液中这些物质浓度相对稳定。

机体细胞必须依靠血液在组织液与各内脏器官之间进行有效的水分、热量和物质交换，才能通过内脏器官的活动来维持内环境稳态。正常人血清渗透压约为 5 330 mmHg。血清蛋白的分子质量大，所产生的渗透压小，不超过 25 mmHg，称为血清胶体渗透压，它可以维持血管内外的水平衡。血清胶体渗透压主要来自白蛋白。若白蛋白明显减少，血清胶体渗透压也将明显减少。血清 pH 值主要决定于血清中的白蛋白和它的钠盐组成的缓冲对，所以人血清白蛋白及其他无机盐缓冲对协同缓冲了血清的酸碱变化。

此外 HSA 还有其他生物功能。最近，有报道人血清白蛋白与 CD_4 受体的融合蛋白（HSA CD_4）可作为人免疫缺陷病毒（HIV）的感染阻断剂。该工艺利用了人血清白蛋白在人体内分布广，半衰期较长且没有酶学或免疫学活性，作为生物活性载体可以克服 CD_4 蛋白在人体内半衰期极短的缺点。实验证明重组可溶性 CD_4 能有效阻止 HIV 感染 CD_4 + 淋巴细胞，有望成为一种爱滋病毒的拮抗药物。

在临床上人血清白蛋白作为血浆容量扩充剂广泛应用于大出血、休克治疗，红白细胞增多症，白蛋白过少症以及烧伤、癌症等。

人血清白蛋白全世界年销售量 600 t 左右，形成年销售额至少 300 亿美元的巨大市场。

编写：罗祥林（四川大学）



第 7 章　声功能高分子

1　概述

声功能高分子材料是指对声波产生一定作用的高分子材料。它主要包括吸声高分子材料、隔声高分子材料、声纳高分子材料、抗声纳高分子材料和声学器材用高分子材料。

吸声高分子材料除高分子材料本身具有对声波的高阻尼吸收外，还需要一定的结构和形状配合，使声波产生衰减。

声纳高分子材料主要是压电功能高分子材料。在水中能感受声波的压力产生电流成为声纳接受器，或对高分子材料施加高频电流使之产生声频或超声频成为声纳发送器。声纳高分子材料也包括用于声纳系统和声纳设备中的透声高分子材料和反声高分子材料。

抗声纳高分子材料是在水中吸收声纳波而起隐身作用的高分子材料，主要用于潜艇外侧。抗声纳高分子材料吸声纳的效果来自材料与结构的协同作用。

声学器材用高分子材料主要为扬声器振膜材料。高性能高分子复合材料可以制成音质优良的扬声器振膜，用于高品质音响系统。

1.1　吸声高分子

判断吸声材料的标准是吸声系数。一般将平均吸声系数大于 0.2 的材料称为吸声材料；将平均吸声系数大于 0.2 的高分子材料称为吸声高分子材料。

1.1.1　吸声特性

1）吸声系数　吸声系数是用来描述吸声材料或吸声结构的吸声特性的物理量。它是指材料吸收的声能与入射到材料上的总声能之比。计算式为：

$$\alpha = \frac{E_a}{E_o} = \frac{E_o - E_r}{E_o} = 1 - r \qquad (6.7\text{-}1)$$

式中，E_o 为入射声能；E_a 为被材料或结构吸收的声能；E_r 为被材料或结构反射的声能；r 为反射系数。

由式（6.7-1）可见，当入射声波被完全反射时，$\alpha = 0$，表示材料无吸声作用；当入射声波完全没有被反射时，$\alpha = 1$，表示材料完全吸收声波。吸声材料的吸声系数在 0 ~ 1 之间，α 值越大，表示材料的吸声性能越好。材料的吸声系数随声波的频率变化，一般把中心频率 125 Hz、250 Hz、500 Hz、1 000 Hz、2 000 Hz 和 4 000 Hz 六个倍频程的吸声系数称为材料的特征吸声系数，其平均值称为平均吸声系数。

测定材料吸声系数的常用方法有混响室法和驻波管法。

① 混响室法　被测材料按一定的要求放置于混响室中进行测定。将不同频率的声波以相同概率从各个角度入射到材料表面，与材料在实际应用中声波入射的情况接近。根据混响室内放进材料前后混响时间的变化来确定材料的吸声特性。用此法所测得的吸声系数称为混响室吸声系数。

② 驻波管法　将被测材料置于驻波管的一端，用声频信号发生器带动扬声器，从驻波管的另一端向管内辐射平面波，声波以垂直入射方式入射到材料表面，产生部分吸收，部分反射。反射的平面波与入射波相互叠加产生驻波，波腹处的声压为极大值，波节处的声压为极小值。根据测得的驻波声压极大值（P_{max}）和极小值（P_{min}），计算垂直入射吸声系数。用该法所测得的吸声系数称为驻波管吸声系数。

定义　　　驻波比 $S = \left|\frac{P_{min}}{P_{max}}\right|$

则吸声系数 $\alpha = \frac{4S}{(1+S)^2} \qquad (6.7\text{-}2)$

测量方法不同，所得的测试结果也有所不同。混响室法测得的吸声系数与实际应用情况接近；驻波管法比混响室法简单方便，但所得的数据与实际应用情况相比有一定误差。

2）声衰减　声波在空间随着时间和距离的推移逐渐消失的现象叫衰减。它由两种情况引起：一是由于声波本身原因，造成声波强度减弱或偏离原来路径，但声波本身仍然存在，这种由几何原因造成的衰减称为几何衰减，它与材料无关；二是声波能量转化为其他形式的能量（主要是热能），这时称声波被介质吸收，它与材料有关，是本章主要讨论的内容。

3）特征声学阻抗　特征声学阻抗定义为介质的密度与声波在其中的传播速度的乘积。当第一种介质的特征声学阻抗和第二种介质的特征声学阻抗相等时，称为声学阻抗匹配。声学阻抗匹配性好坏代表了声波吸收与反射的程度。如果两种介质特征声学阻抗完全匹配，则声波由一种介质进入第二种介质时完全被吸收，无反射；如果两种介质特征声学阻抗不匹配，声波由一种介质进入第二种介质时发生反射。

1.1.2　分类

根据吸声高分子材料性质、组分和吸声机理的不同，吸声高分子材料有以下几种分类方法：

1）根据高分子材料的性质分为塑料、橡胶、涂料以及高分子复合材料等；

2）根据高分子材料体系的组成分为单组分吸声材料和多组分吸声材料；

3）根据高分子材料的吸声机理分为多孔型吸声材料、阻尼型吸声材料和共振型吸声材料。

目前，分类方法无统一标准，本文按高分子材料的吸声机理对吸声高分子材料进行阐述。

（1）多孔型吸声高分子 PU 弹性体、乙丙（EPR）

多孔型吸声高分子材料通常是以聚合物为基体的发泡塑料和发泡橡胶，如聚苯乙烯（PS）泡沫、聚氯乙烯（PVC）泡沫、聚氨酯（PU）泡沫、酚醛（PF）泡沫和发泡 PU 弹性体、乙丙（EPR）橡胶等。一般来说，多孔型吸声高分子材料吸收中高频噪声效果好。

多孔型吸声高分子材料的吸声机理由聚合物泡沫的结构决定。由于多孔吸声高分子材料表面富含微孔，使入射声波在表面的反射作用降低。同时，高分子材料内部的许多孔洞使吸声界面增加，当声波进入材料内部的孔隙后，引起孔内空气和材料纤维振动，造成空气与孔壁间的摩擦作用，紧靠孔壁的空气由于受孔壁的影响不易运动；空气分子之间也存在黏滞力。由于空气与孔壁间的摩擦作用和空气分子之间的黏滞力使振动能转化为热能，导致声能衰减。另一方面，声波在孔壁面的来回反射，也耗散声能。此外，在声波作用下，孔道中的介质引起压缩变形的区域，介质温度升高；反之受到膨胀的区域，介质温度则降低，因而在压缩区和膨胀区之间形成温度梯度，引起热传导，空气与吸声高分子材料间不断发生热交换，使声能转化为热能而衰减，也实现吸声。

从以上机理可以知道，多孔吸声高分子材料的吸声性能受下列因素制约。

1）高分子材料的厚度　根据多孔材料吸声机理的瑞利模型，增加高分子材料的厚度可以增加材料的声阻抗。高频

声波主要在高分子材料的表面被吸收，而低频声波的吸收在高分子材料的内部。因此，高分子材料的厚度增加，低频声阻抗相应增加，使得低频声波的吸收增加，但对高频声波的吸收影响小。一般中高频吸声用2~5 cm厚的成形多孔吸声板，低频吸声用5~10 cm厚的成形多孔吸声板。另一方面，高分子材料的厚度增加，材料内部如迷宫一样的通道增长，声波反射增加，能量损耗增大，有利于吸声。

2）高分子材料的密度　同种多孔材料当厚度一定时，密度增大，材料的声阻抗增加，低频吸声系数提高，对高频无影响；但密度过大，材料内部孔隙率过小，材料过于密实，声波透入的阻力太大，影响吸声性能。所以多孔吸声高分子材料的最佳密度范围是200~300 kg/m^3。

3）高分子材料的开闭孔率　泡沫体中有开孔和闭孔两种泡孔，开孔是孔与孔之间互相连通；闭孔是孔与孔之间不连通。吸声高分子材料如果有适当的开孔率，这种结构使得声波一旦进入到材料内部，犹如进入迷宫一样，几经反射，能量被损耗。所以，开孔率大，有利于声波的穿透，提高吸声效果。

4）高分子材料的孔径　孔径的大小影响振动推动的气体流经孔洞时所产生的阻力。孔径小，孔中气体与孔壁摩擦大，声能损耗大，吸声效果好。孔径太大，材料过于疏松，孔隙间空气没有充分摩擦，声能不会大量损耗，吸声性能不好。所以，孔径大小反映了空气流经材料时所遇到的阻力。阻力大，高分子材料的吸声性能好；孔径内壁粗糙，也有利于高分子材料的吸声。

5）高分子材料中无机填料的粒径　无机填料粒径小，易于与聚合物混合分散均匀，形成泡沫后，复合材料内部空隙小，流阻大，吸声效果好。粒子太大，粒子与聚合物之间形成完全分离的体系，难以在制品的内部形成良好的孔隙条件，导致制品的吸声性能降低。

6）高分子材料背后的空腔厚度　从理论上讲，多孔高分子材料背后的空腔起到了增加材料厚度的作用，所以增加多孔高分子材料背后空腔厚度对增加材料的低频吸声性能有明显效果。

多孔型吸声高分子材料虽然具有中高频吸声系数高、密度小的优点，但低频吸声系数低，加工难度大。所以多孔型吸声高分子材料的研究主要集中在提高低频吸声和加工成形性能上。如采用多官能团聚醚多元醇获得了易于成形加工聚氨酯泡沫吸声材料；在聚氨氨酯泡沫材料的表面涂膜，相当于在材料表面串联一声质量元件，使第一共振频率向低频方向移动，低频吸声性能得到显著改善；采用发泡聚氯乙烯与无机物混合制得的吸声高分子材料的平均吸声系数一般在0.5左右，该类型吸声高分子材料利用无机材料优良的低频吸声性能来改善发泡聚合物的低频吸声，同时也有利于发泡聚合物材料的成形工艺；乙丙橡胶（EPR）可显著改善聚氯乙烯泡沫材料的低频吸声性能，发泡剂可改善泡沫材料的中高频吸声性能；由新型的聚合物和低熔点聚合物纤维构成的多孔层叠结构复合材料，其结构轻而薄，在500~2 000 Hz有较高的吸声系数；负泊松比性质的多孔聚乙烯的吸声性能比一般的多孔聚合物泡沫高3倍以上。

（2）阻尼型吸声高分子

常用的阻尼型吸声高分子材料主要有聚氨酯弹性体（PUR）、聚硫橡胶、天然橡胶（NR）、丁基橡胶和聚合物互穿网络（IPN）等。阻尼型吸声高分子材料的吸声频率范围由材料的性质决定。

高分子材料是一种具有多重运动单元的黏弹性材料，其中的黏性内摩擦和力学松弛对声波传递具有抑制作用，即所谓的阻尼现象。高分子材料的力学松弛行为表现为力作用于聚合物时，链段的运动跟不上应力的变化，从而产生能量部分损耗。另一方面，由于聚合物分子黏性内摩擦的存在，使部分弹性能转变为热能，由此亦引起部分能量损耗。

高分子材料随温度变化出现三种力学状态，即玻璃态、高弹态和黏流态。当高分子材料处于玻璃态时，分子运动的能量低，分子的单键只能在外力作用下作较弱的内旋转，不足以克服主链内旋转位垒，主链处于被“冻结”的状态，此时，高分子材料不能将机械能转化为热能耗散，只能作为位能储存，此时阻尼因子小。高分子材料在高弹态时，大分子链段运动容易，在外力作用时分子链易发生卷曲和伸展，不需要吸收足够的机械能，阻尼因子也小。只有在高分子材料由玻璃态转变为高弹态的温度范围内，部分大分子链段能运动，但分子链的整体运动还不能实现，高分子材料的弹性模量大幅度降低，并伴随明显的阻尼特征，此时高分子材料的阻尼因子大，能吸收大量的能量。

阻尼型吸声高分子材料的吸声性能受以下因素制约。

1）高分子链的封端基团。聚合物端基对第一弛豫耗散区的声学松弛时间及强度的影响大于第二弛豫耗散区；在高分子局部链段运动特征的第二弛豫耗散区，封端基团对松弛强度的影响也大。

2）高分子链段的柔性。高分子材料的组分会对所遇声波显示出力学损耗，增加高分子链段的柔性，会在一定程度上提高材料的吸声性能。塑料的使用温度低于其玻璃化温度，在使用温度下，大分子链段被牢牢固定，在声波的作用下，链段运动几乎不可能，不利于吸声。如果增大聚合物链段的柔性，降低材料的玻璃化温度，在一定的频率下，大分子链段可以运动，链段运动产生摩擦，呈现阻尼，加大声能转化为热能的能力。

3）大分子主链上的侧基。如果大分子主链上有侧基，可以加大链段运动的内摩擦阻力，使阻尼作用增强，声能损耗增大。

4）聚合物的相分离结构。具有微相分离结构的高分子材料，由于存在相分离界面，声波作用于相界面时，在界面产生摩擦，吸收声能。

5）聚合物互穿网络（IPN）结构。IPN是由两种或两种以上聚合物网络通过大分子链间的永久性物理互锁或互相贯穿形成的具有独立网络结构的聚合物合金。由于网络的形变和摩擦以及不同程度的相分离形态和相界面过渡层的存在，使IPN结构具有高的阻尼值和宽温带松弛转变区。

6）共聚结构。嵌段和接枝共聚，可以加宽出现阻尼性能的温度范围。

7）共混结构。两种以上的高分子材料共混，得到平滑而较宽的内耗峰，使阻尼材料的使用温度范围加宽。

阻尼型吸声高分子材料一般要求：

1）材料与介质的特征声学阻抗匹配；

2）材料的阻尼因子高；

3）材料的玻璃化转变温度范围宽（即阻尼峰值范围大）；

4）材料的玻璃化转变温度范围与材料的使用温度范围一致。

声波在不同的物质界面会发生反射，要使高分子材料有效地吸收入射声波的能量，就要求高分子材料的特征声学阻抗与声波在介质中传播的特征阻抗匹配。这样，入射波几乎无反射地从介质中进入吸声高分子材料中，然后通过高分子材料的内耗将声能转化为热能消耗掉。人们总是希望吸声高分子材料的损耗因子尽可能大，声波进入材料后才能很快衰减，但增大材料的损耗因子与特征阻抗匹配有矛盾。因此，在阻尼型吸声高分子材料的研制中，要获得良好的吸声效果，就需使材料与介质的特征阻抗匹配，对材料的损耗因子、几何形状、结构设计等因素综合考虑，而不能单纯追求

材料的高阻尼。

在高分子阻尼材料中，备受青睐的是具有高的阻尼值和宽温带松弛转变区的 IPN 结构。如 PUR/PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）、PUR/PEMA（聚甲基丙烯酸乙酯）、PMMA/PBMA（聚甲基丙烯酸丁酯）、PA（聚酰胺）/PS、NBR（丁腈橡胶）-PVC/PA、PUR/EP（环氧树脂）/PPG-DA（聚丙二醇二丙烯酸酯）等以及梯度 IPN 聚合物阻尼材料。

无机填料的加入对 IPN 阻尼性能有较大的影响。在玻璃化温度转变区，填料与聚合物以及填料与填料之间的内摩擦作用随分子运动的加剧而加大，阻尼值增大，特别具有疏松结构的无机填料能显著地提高 IPN 的阻尼性能。

发泡 IPN 材料综合了多孔和阻尼吸声两种机理，使材料的吸声性能得到提高。以半互穿聚合物网络为基体的吸声材料，通过结合泡沫材料的多孔结构以及 IPN 在宽频率范围内的阻尼行为，增强了材料的吸声性能。如用丙烯酸-2-乙基己基酯、苯乙烯和二乙烯基苯制得的 IPN 泡沫具有宽的玻璃化温度转变区。

颗粒微孔高分子吸声材料是颗粒状高分子通过一定工艺方法粘接压制成形的吸声材料。颗粒微孔材料兼有多孔材料和阻尼材料的吸声机理。声波在材料的孔隙中传播引起孔洞内空气振动、空气分子之间黏滞作用以及空气和孔壁之间的摩擦，使部分声能转化为热能被耗散掉。颗粒微孔材料的筋络是高分子材料，其阻尼作用存在弛豫效应吸声。由于多孔吸声和阻尼吸声机理的有机结合，显著改善了颗粒微孔高分子吸声材料的低频吸声性能。如颗粒 PMMA/PBMA - PU 的高分子微粒吸声材料，在 400~1 600 Hz 有较好的吸声效果。

复合阻尼吸声高分子材料通常是以覆盖层和填充层的形式与刚性材料层构成阻尼吸声结构，该结构分约束型和非约束型两类。典型的阻尼复合结构采用橡胶作为覆盖层，并在橡胶层下加入高阻尼的黏弹性填充层，然后覆盖到刚性材料层上，从而有效地吸收声波。为了进一步提高吸声效果，还可以用均匀或非均匀分布小孔洞的材料作填充层，黏弹性材料中的微小孔洞能显著地改变声波的传播性质。以酚醛-氯丁橡胶为填充层，钢板为刚性层的约束型复合阻尼材料的阻尼峰值在 40~50℃。

(3) 共振型吸声高分子

当声波的频率与高分子材料的固有频率相同时，则会产生共振，此时振幅最大，内摩擦大，能量耗散大，因此，吸声系数在共振频率处为最大。利用该特点，可以设计出多种共振吸声结构。常用的共振吸声结构有薄膜与薄板共振吸声结构、穿孔板和微穿孔板共振吸声结构、薄膜盒式共振吸声结构等。高分子共振吸声结构具有低频吸声系数高的优点，但吸声频带窄，可加工性能差。所以高分子共振吸声结构的研究主要集中在拓宽吸声频率范围，研制中高频吸声性能好的材料。

共振吸声高分子材料吸声性能受以下因素制约。

1) 共振吸声结构。共振吸声结构有薄膜与薄板型、穿孔和微穿孔型、薄塑盒式结构等，共振吸声结构不同吸声频率范围和吸声效果不同。

2) 选用的材料类型和结构。材料的面密度、穿孔板的孔隙率和安装方式影响吸声结构的共振频率。安装时板的后面的空腔可以明显地提高共振吸声结构的吸声性能。

人造革、塑料薄膜、合成纤维等薄膜材料与其背后封闭的空气形成薄膜共振结构，该结构的吸声范围为中频。树脂基层压板周边固定在框上，连同板后的封闭空气层，构成薄板共振结构，该结构的吸声范围为低频。上述共振结构的吸声性能由薄膜或薄板的面密度以及薄膜或薄板后的空气层厚度决定。如聚乙烯薄膜背衬 50 mm 厚的玻璃棉构成的共振吸声材料的平均吸声系数达到 0.65。

一定孔径和孔隙率的树脂基层压板背后封闭适当厚度的空气层，构成穿孔板共振吸声结构。这种结构的声阻抗小、吸声频带窄，为了拓宽吸声频率范围，常在穿孔板背后填充多孔材料或复合一层声阻抗较大的织物，如在穿孔板后粘贴 SoundTex 吸声无纺布。为了改善吸声性能，发展了 DAM 复合型阻尼吸声穿孔板，它是由穿孔阻尼板和填充的多孔吸声材料组成，如用损耗因子大于 0.8 的阻尼胶合板与填充的聚氨酯阻燃泡沫构成 DAM 复合型阻尼吸声穿孔板共振吸声结构。

如果穿孔板的孔径在 1.0 mm 以下，构成的共振吸声结构称为微穿孔板吸声结构。该结构的吸声系数和吸声的频率范围由微孔直径和孔隙率决定。微穿孔板的声阻抗大，其吸声频率范围优于一般的穿孔板吸声结构。聚氯乙烯和聚碳酸酯微穿孔板共振吸声结构，在低频有较好的吸声性能。1993 年我国设计师利用微穿孔理论，在 5 mm 厚的 PMMA 板上钻 0.55 mm 的孔，将其装在玻璃墙内侧，成功地解决了德国新议会大厦会议大厅的声学缺陷。

薄膜盒式共振吸声结构由改性聚氯乙烯薄片成形制成，外形似塑料盒扣在塑料基片上，该结构通过共振和薄片自身的阻尼吸声。薄片薄有利于高频吸声，薄片厚可以改善低频吸声。

吸声的本质是将声能转化为热能。高分子材料实现声能转化为热能的途径有多孔吸声、阻尼吸声和共振吸声三种，三种吸声机理并不相互排斥，在高分子吸声材料的设计中，往往是将上述三种机理同时使用。

1.2 隔声高分子

声波在空气中传播时，使声能在传播途径中受到阻挡而不能直接通过的措施，称为隔声。具有隔声功能的高分子材料称为隔声高分子材料。当声波遇到隔声高分子材料时，一部分声波材料吸收，一部分被反射回去，另一部分则透过隔声高分子材料传到另一侧。由此看来，隔声包括吸声的一面，好的吸声高分子材料对隔声是有利的。吸声高分子材料主要是通过声波在高分子材料中传播引起黏性流动损失以及材料的分子间相对运动引起的内摩擦将声能转化成热能达到吸声。所以，吸声性能好，则透过吸声高分子材料抵达另一边的声波少，其隔声效果也好。

1) 透射系数　当声波从左面垂直入射到大面积的隔层时，激发隔层作整体振动，此振动再向右面空间辐射声波。以单位面积考虑，透射到右面空间的声能与入射到隔层上的声能之比称为透射系数 τ。计算式为：

$$\tau=\frac{E_t}{E_o}=\frac{E_o-E_r-E_\alpha}{E_o} \tag{6.7-3}$$

透射系数反映了隔声效果的好坏。由公式（6.7-3）可知，材料的吸收声能越强，吸声系数越大，透射系数越小，透声性能越差，隔声效果越好。另一方面，若反射声能大，透射系数小，也有利于隔声。但一般吸声材料则希望反射声能越小越好。由此可见，隔声与吸声的机理是不同的。

2) 隔声量　表示隔声性能的隔声量定义为：隔声材料一面的人射声功率级与另一面的透射声功率级之差。

无限大隔层材料的隔声量为：

$$TL=20\lg(\omega m_s/2\rho_0 C_0)\ (\text{dB}) \tag{6.7-4}$$

式中，$\omega=2\pi f$，f 为人射声波的频率，Hz；ρ_0、C_0 为空气的密度和声波传播速度；m_s 为隔声件单位面积质量即面密度，kg/m²。

该隔声规律称为“质量定律”。由式（6.7-4）可见，频率每提高 1 倍，隔声量增加 6 dB；材料的面密度增加 1 倍，则隔声量增加 6 dB。所以，从材料的角度来看，隔声靠材料的面密度。



工程上一般把 125 Hz、250 Hz、500 Hz、1 000 Hz、2 000 Hz 和 4 000 Hz 6 个频率处隔声量的平均值称为平均隔声量。

3）吻合效应　当人射声波不是垂直人射在隔声材料上时，会激发隔声材料内的弯曲振动波沿隔声材料横向传播，若空气中声波的波长与隔声材料固有弯曲波的波长相吻合，则产生的共振，称为吻合效应。这时弯曲波的振辐最大，向隔声材料的另一面辐射声波的能量也大，隔声效果降低。产生吻合效应的频率称为吻合频率。

隔声高分子主要要求是材料厚重和密实，而它的吸声能力则是次要的。隔声高分子材料的厚度与它的面密度和密度有如下关系：厚度 = 面密度/密度，即隔声材料的面密度一定时，其密度与厚度成反比。隔声高分子材料的密度决定材料中重质填料的填充程度，密度要求大则填料的填充量大，技术难度大，所以隔声高分子材料厚度不宜太薄。当然隔声高分子材料的厚度也不宜太厚，否则会增大材料的总量，增加成本。提高隔声高分子材料的面密度和减小隔声高分子材料的厚度有利于提高吻合频率，使隔声下降的低谷不出现在人的听觉范围内。

传统隔声工程的出发点一般是采用高密度材料来提高隔声效果。高分子材料本身的隔声效果不理想，加入填料后构成的复合材料界面多、模量大，声波在材料中传播时声能损耗大，隔声效果好。以热塑性塑料为基体，填充重质填料构成的复合材料常用作隔声材料，如果选择合适的基体树脂，高分子复合材料可以集阻尼吸声和隔声于一体。但重型材料在实际应用中却有诸多不便。蒋兴华等开发了几种轻型的高效隔声材料——中空玻璃微珠填充聚丙烯和聚乙烯复合材料、实心玻璃微珠和碳酸钙填充聚氯乙烯复合材料，利用这些填充复合材料的特殊结构使声波在材料中传播发生多次反射、散射、绕射，很大程度上消耗了声能，达到隔声效果。这类材料打破了传统的质量定律，不但具有高效的隔声、吸声性能，而且还具有质量轻、加工性能好、耐腐蚀性、施工方便等许多优点。

1.3　声纳高分子

1.3.1　声学特性

反声系数定义为反射声能和人射声能之比。反声系数计算式为：

$$\gamma = \frac{E_r}{E_0} = \left[\frac{\rho_2 \nu_2 - \rho_1 \nu_1}{\rho_2 \nu_2 + \rho_1 \nu_1}\right]^2 \qquad (6.7\text{-}5)$$

式中，γ 为反声系数；ρ_2 和 ν_2 分别为第二种介质的密度和声波其中的传播速度；ρ_1 和 ν_1 分别为第一种介质的密度和声波其中的传播速度。

由式（6.7-5）可以看出，两种介质的声学阻抗匹配，$\gamma = 0$，材料对声波的反射效果差；两种介质的声学阻抗匹配性越差，γ 越大，材料对声波的反射效果越好。所以，反声系数反映了材料对人射声波的反射能力，与材料的特征声学阻抗有关。

声纳高分子包括透声高分子材料和反声高分子材料。

1.3.2　透声高分子材料

理想的透声高分子材料是声波人射到材料上时能够无反射、无损耗地通过，所以要求高分子材料的特征声学阻抗与声波的传播介质水的声学阻抗相匹配；声波通过高分子材料时，材料对声能的损耗小，材料的声衰减小。透声高分子材料主要用于声纳导流罩、换能器透声窗等。

橡胶的特征声学阻抗与水较接近，因此橡胶是较理想的透声高分子材料。声波透过橡胶时，产生的声衰减取决于橡胶的组成和结构。橡胶的弹性好，声衰减小，材料对声能的损耗小，透声性能好；橡胶的滞后损失大，声衰减大，透声性能差。在众多橡胶中，天然橡胶的特征声学阻抗与海水匹配性最好，声波衰减小，是较好的透声材料。常用橡胶的透声性能按下列顺序递减：天然橡胶 > 天然橡胶/氯丁橡胶并用 > 氯丁橡胶 > 聚醚型聚氨酯橡胶 > 氯化丁基橡胶 > 丁基橡胶。但天然橡胶的透水性大，丁基橡胶的透水性小。常用橡胶的透水性能按下列顺序递减：聚醚型聚氨酯橡胶 > 天然橡胶 > 氯丁橡胶 > 氯化丁基橡胶 > 丁基橡胶。

用于水声换能器包覆材料的聚氨酯弹性体在 5 ~ 45 kHz 条件下，8 mm 厚时，透声率可达 91% 以上。以四氢呋喃 - 环氧丙烷共聚的聚醚为原料合成的聚氨酯弹性体，透声率在 99% 以上，且接收声波的频率宽，能减少因使用声学材料带来的灵敏度损失。但聚氨酯弹性体的透水性强，为了降低其透水性，常在聚氨酯弹性体外涂覆一层氯化丁基橡胶，以保证水声换能器的正常工作。

1.3.3　反声高分子材料

为了避免水下噪声的干扰，在水声设备上常常装备反声材料。反声高分子材料是指声波人射到材料层上能无损耗地、100% 地被反射回去的高分子材料。因此，首先应当要求反声高分子材料的特征声学阻抗与声波的传播介质海水的声学阻抗完全不匹配；其次要求反声高分子材料的声衰减系数小，反声系数高。

由于空气的密度（0.029 g/cm^3）和声速（340 m/s）都远小于水的密度（1.0 g/cm^3）和声速（1 500 m/s），空气特性阻抗与水特性阻抗严重失配，因此，含有大量空气的泡沫塑料或泡沫橡胶常用作反声高分子材料。在水面舰艇声纳中，常用闭孔泡沫塑料或闭孔泡沫橡胶作为反声材料。但在潜艇声纳或其他深水的水声设备中，由于要求反声高分子材料能够耐高的静水压，所以常用开孔硬质聚氨酯泡沫塑料为芯层，外包一层浇注型聚氨酯橡胶的复合材料。

1.4　抗声纳高分子

抗声纳高分子材料是一种吸收声纳波的高分子材料，它主要用于潜艇的消声瓦或消声涂层，它们从以下两方面减少潜艇的特征信号：①减少潜艇向海洋辐射的自噪声量级；②减少潜艇反射声纳波的能量。如果高分子材料的特征阻抗与水的阻抗匹配性好，这时在高分子材料与水的界面上将不发生反射，而产生吸声或消声作用。为此，抗声纳高分子材料的性能必须符合以下要求：

1）材料与水必须有良好的阻抗匹配性，以保证声波进人材料层，不在外表面被返回，使声波能无反射地进人吸声系统；

2）材料阻尼性能好，使人射进来的声波在吸收系统中很快损耗而衰减，吸收声波的频带宽；

3）材料有良好的力学性能，能承受流体较大的静压力。

使用高分子材料作抗声纳材料时，首先选择有一定弹性模量的高聚物如橡胶等，以满足材料声学阻抗匹配性和力学性能要求；使高分子材料具有适当的空气含量、密度和阻尼性能，以达到最大程度的声衰减；另外，采用共振吸声结构将带孔的橡胶薄层粘在钢板上，通过改变孔的大小和数量来调整材料的弹性模量和损耗；采用渐变过渡层结构将吸声高分子材料做成尖锥或尖劈状，实现材料声学状态的逐渐过渡，达到声学阻抗匹配的目的；制备梯度分层结构，最大程度地吸收声波，并有效地进行声衰减。

带孔腔或气泡等声学结构的高分子吸声材料有波形变换、声波散射和谐振吸收等吸声机理。黏弹性高分子材料对水中声波的通过有选择性，它允许水中纵波进人材料内部，但阻止材料内部大部分的剪切波进人水中，剪切波只能在材料中被耗尽。当声波进人吸声材料后，由人射纵波引起微小的体积形变产生较大的剪切形变，产生剪切波，完成了波形的转变过程。由于剪切波的增加，提高了材料对人射声能的



耗散。理论计算表明，在界面处的剪切波强度最大，这与材料的结构、尺寸、密度、声波频率以及复剪切模量有关。散射理论指出，弹性体内的纵波在碰到障碍物发生散射时，在障碍物的侧向会出现剪切波，发生了波形转变；并改变了剪切波的传播方向，增加了声波在材料中的传播距离，增大了声能的衰减。声波在界面处的反射改变了声波的传播方向，增加了声波在材料中的传播距离，也增大了材料对声能的损耗。对低频水声，谐振也是吸声的重要因素之一。

梯度分层高分子材料的每一层声学性能不同，材料表面层的特征阻抗与水相匹配，以降低水声通过界面进入高分子材料时所产生的反射，使入射声波进入高分子材料内部。内部的高分子材料层为高阻尼材料，能有效地衰减声能。声波在梯度分层高分子材料的界面层时，一部分声波透过界面进入相邻的高分子材料层，另一部分声波在界面处发生反射，被反射回该高分子材料层，这样声波在不同声学阻抗的梯度材料层间经历了多次透射－反射的过程，增加了声波在高分子材料中的传播距离，使入射的声波更加充分有效地被材料吸收。

高分子材料的声衰减系数随材料中空气的含量增加而增大，但空气含量增加，使高分子材料的特征声学阻抗降低，影响声波进入材料。为了保证高分子材料高衰减系数的同时，有较好的声学阻抗匹配性，常采用材料中加入含气泡的填料，如蛭石粉、金属微珠、中空玻璃微球和中空聚合物微球等，制得一定气泡量的泡沫材料。如膨胀聚苯乙烯微球/聚氨酯弹性体的吸声材料，聚苯乙烯微球的质量分数为1.5%～10%时，无规分散于聚氨酯基体中，形成的泡沫材料孔隙率高、密度低，由聚苯乙烯微球提供的刚性使材料在水压下可以保持较好的声吸收特性。另外，在橡胶基体中加入铝粉、铅粉或中空玻璃微球后，人射纵波作用于填料界面处会产生剪切形变，形成剪切波，增加对入射声能的衰减。

消音瓦主要采用橡胶。阻尼性能差的橡胶如丁苯橡胶、氯丁橡胶和天然橡胶等常将制成共振吸声结构，阻尼较大的丁基橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶和聚硫橡胶等可直接作为消音瓦。如含不同填料的硅橡胶复合材料，该类材料能在400～7 000 kHz频率范围内吸收声波，并将声波的反射降低20～35 dB。用未级化的压电高分子制备抗声纳材料，材料的结晶度大于80%，在材料中通过添加炭粉或导电高分子使其具有导电性，可以使水声信号转化为电能而耗散。

随着声纳技术的发展，声纳探测频率越来越低，促进人们研制吸收低频声纳波的高分子材料。

1.5 声学器材用高分子

声学器材用高分子材料主要是扬声器振膜用高分子材料。扬声器振膜的材质因素包括材料品种与特性、制造方法、加工处理技术、添加剂的种类和用量，它们影响扬声器的音色。一般来说，扬声器振膜用高分子材料应有如下要求：

1）密度小　即质量小，由 $F=ma$ 的关系式可知，振膜质量小，输入功率低（即用小的力可以使轻的振膜完成同样的运动），振动惯性小，瞬态反应好，扬声器的灵敏度高；

2）弹性模量高　即刚性大，导致分割振动减少，失真小；弹性模量高则比弹性率高（模量与密度的比值），声速高，高频响应性能好，有效频率范围宽，保真度高；

3）适当高的内部损耗，以减少分割振动和共振峰值。

扬声器振膜分为高音扬声器振膜、中音扬声器振膜和低音扬声器振膜。一般高音扬声器要求高频响应性能好，所以高音扬声器振膜应选用弹性模量高、刚性高的高分子材料；低音扬声器振膜要求低频响应性能好，选用适当高的内部损耗，即内阻尼较大的高分子材料；中音扬声器振膜用高分子材料要求一定高的刚性和内阻尼性能。

扬声器振膜具有如下声学特性。

1）频率响应　扬声器的频率响应是指以恒电压输出的音频信号与扬声器系统相连接时，扬声器系统产生的声压随频率而发生变化的现象。它反映扬声器对不同频率成分信号重放能力的响应，是判断扬声器音质的好坏一个主要指标，也是扬声器最基本的性能。理想的频率响应是声压级基本不随频率发生变化的平稳曲线。

2）灵敏度　频率响应最大声压级的平均值称为灵敏度。灵敏度是衡量扬声器的一个重要指标，灵敏度越高，声功率越大。一般认为扬声器的灵敏度受扬声器振膜密度控制，振膜密度越小，灵敏度越高。

3）频宽　灵敏度以下10 dB对应的频率范围称为频宽。频宽是扬声器正常工作的频率范围，它代表扬声器最低有效回放频率与最高有效回放频率之间的范围。频宽受扬声器振膜刚性或模量控制。振膜模量或刚性越大，频宽越宽。

4）失真　扬声器的失真是指扬声器传输函数中的非线性，即扬声器的输出信号中出现了输入信号所没有的频率成分。扬声器失真已经成为评价扬声器质量好坏的一项重要指标。扬声器的失真对扬声器还原音质有不利的影响。

近年来，电声工程师对振膜用高分子材料的研究有许多突破性进展，开发出一些新振膜，如Kelvar、Nomex、Kapton、聚萘二甲酸乙二酯（PEN）、液晶聚合物（LCP）等振膜。这些新振膜的问世对改善和提高扬声器的性能，减少失真起到极其重要的作用。

2 吸声高分子

2.1 聚氨酯

聚氨酯是聚酯或聚醚多元醇与多异氰酸酯反应形成含氨基甲酸酯基的极性聚合物。

2.1.1 结构与性能

（1）聚氨酯的组成、结构与阻尼性能

聚氨酯是由软段和硬段组成的嵌段共聚物。在聚氨酯大分子之间，特别是硬段之间存在大量氢键，这些分子间作用力除直接影响聚氨酯的力学性能外，还促进硬段聚集，产生微相分离结构，使聚氨酯具有较高的阻尼因子。决定聚氨酯阻尼性能的关键因素是软段（或橡胶相）与硬段（或玻璃相）的相容性即微相分离的程度，相容性太好或太差阻尼性能都不好。因此，可以通过改变软段、硬段的组成和配比，合理平衡橡胶相和玻璃相之间的微相分离，在很宽的温度范围内调节聚氨酯的阻尼性能。

硬段二异氰酸酯的类型影响聚氨酯阻尼性能。由于4,4′－二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）结构对称，由其合成的MDI基聚氨酯在硬段微区形成的大量氢键限制了软段的运动，使MDI基聚氨酯的玻璃化转变温度高。TDI的结构是非对称的，氢键数量较少，软段和硬段部分相容，形成一定的微相分离结构，具有更好的阻尼性能，在较宽的温度范围内具有较高的力学损耗 $\tan\delta$。所以MDI基聚氨酯与TDI基聚氨酯相比，$\tan\delta$ 低，温度范围窄，且MDI基聚氨酯的损耗峰向高温方向移动。

硬段的质量分数影响聚氨酯微相分离程度，使玻璃化温度（T_g）产生迁移。根据高分子共聚理论，多嵌段聚氨酯的 T_g 符合下式：$1/T_g=(\omega_A/T_{gA}+\omega_B/T_{gB})$，式中，$\omega_A$ 为组分A的质量分数；ω_B 为组分B的质量分数；T_{gA} 为组分A的玻璃化转变温度；T_{gB} 为组分B的玻璃化转变温度。由于异氰酸酯硬段的 T_g 比软段的高，因此随着硬段质量分数的增加，聚氨酯的 T_g 升高。另外，随着硬段质量分数的增加，硬段



的平均长度增加，硬段间的聚集作用增强，微相分离程度增大，分子链间相对滑移时的内摩擦阻力大，tanδ 高。

聚氨酯中软段分子量降低，分子链节数减少，可形成的构象数减少，分子内摩擦损耗小，tanδ 低。

聚氨酯的交联密度增加，链段运动受限，阻尼性能下降。

预聚法合成的聚氨酯随聚氨酯中—NCO/—OH 的减小，扩链剂的羟基硬段分布在分子链的末端，硬段的规整性遭到破坏，软段和硬段的相容性增加，大量硬段分散在软段连续相中，增加了运动时分子间的摩擦，使聚氨酯在高温区的阻尼性能明显提高。同时由于—NCO/—OH 的减小，导致交联密度的降低，分子链段间容易产生相对滑移，滑移过程中伴随着更大的力学损耗。

扩链剂类型和结构影响聚氨酯的阻尼性能。如采用 1，4－丁二醇为扩链剂的聚氨酯比用二甲巯基甲苯二胺为扩链剂具有更好的阻尼性能，tanδ 高且温域宽。使用二甲巯基甲苯二胺扩链时，分子间生成部分脲键，形成聚氨酯-脲结构，脲键硬段与软段的相容性较差，导致硬段微区结晶度增大，微相分离程度增加，聚氨酯的 tanδ 大幅度下降。采用带侧基的三甲基－1，6－己二醇为扩链剂比采用直链的 1，4－丁二醇的阻尼性能好。因为扩链剂的侧基增加了分子链运动的内摩擦；同时侧基产生空间位阻，破坏硬段的规整性和结晶性，分散在软段中游离硬段增大了链段运动时的摩擦，提高了聚氨酯的阻尼性能。因此，利用扩链剂引入大小适度的侧基，可使聚氨酯的阻尼性能得到明显的改善。

在聚氨酯中加入无机填料，对体系的阻尼性能会产生影响。一方面是导致自由体积的减小，从而限制了分子链段的运动，使其阻尼性能下降；另一方面是无机填料和聚氨酯分子之间的内摩擦以及无机填料颗粒与颗粒之间的内摩擦，增大了聚氨酯的阻尼。如果后者起控制作用，那么无机填料的加入就会增大聚氨酯的阻尼性能。

聚氨酯复合材料中填料的形状影响聚氨酯的阻尼性能。片状填料在聚合物中呈现平行排列，当材料受到外力作用，材料内部的片状填料之间发生了微观上的剪切形变，这种微观结构上的剪切运动增加了聚合物分子与填料之间的摩擦，显著地提高了材料的阻尼性能。所以，与其他形状的填料相比，片状填料对聚合物阻尼性能的影响更显著。

聚氨酯 IPN 中的交联度对阻尼性能产生明显的影响。适度的交联能提高网络间相互缠结、相互锁合的能力，阻止聚合过程中由于相对分子质量增加而导致组分的相分离，可增加组分间的相容性，使 IPN 具有良好的阻尼性能。但交联度太高，会限制分子的运动，使材料的阻尼性能下降。

聚氨酯 IPN 中多元醇的结构影响阻尼性能。蓖麻油分子中的 3 个羟基使形成的 IPN 交联高，所以用蓖麻油合成的 IPN 阻尼值低。用聚乙二醇或端羟基己二酸乙二醇酯的多元醇形成的 IPN 分子链结构柔软，碳碳键及碳氧键旋转自由，产物阻尼温度区域宽。

随单体配比的变化，聚氨酯 IPN 的阻尼性能发生明显的变化。各单体存在着一个最佳配比，在此配比下，各组分互穿程度高，能得到高阻尼值的材料。

（2）聚氨酯泡沫孔结构与吸声性能

聚氨酯泡沫体中有开孔和闭孔两种泡孔。聚氨酯泡沫的开孔有利于声波进入吸声材料，进入泡沫的声波经过孔与孔之间互相连通类似于迷宫的孔道时，在孔道中发生反射，产生能量损耗，有利于吸声。表 6.7-1 列出了开、闭孔型硬质聚氨酯泡沫的吸声系数。

表 6.7-1 硬质聚氨酯泡沫的吸声系数

泡孔类型	吸声系数						
	125 Hz	250 Hz	350 Hz	500 Hz	1 000 Hz	2 000 Hz	4 000 Hz
开孔型	0.14	0.22	0.31	0.69	0.52	0.83	0.73
闭孔型	0.12	0.18	0.20	0.27	0.19	0.62	0.22

聚氨酯泡沫孔径的大小影响声波传递推动空气流经孔洞时所产生的阻力，即流阻。微孔聚氨酯泡沫与粗孔聚氨酯泡沫的吸声性能如表 6.7-2 所示。由表 6.7-2 可以看出，聚氨酯泡沫的流阻增大不利于低频吸声，而有利于中高频吸声。

表 6.7-2 孔径对聚氨酯泡沫的吸声系数的影响

材料	密度/kg·m^{-3}	厚度/cm	吸声系数					
			125 Hz	250 Hz	500 Hz	1 000 Hz	2 000 Hz	4 000 Hz
粗孔聚氨酯泡沫	30	4	0.10	0.14	0.26	0.50	0.82	0.77
微孔聚氨酯泡沫	40	4	0.06	0.10	0.20	0.59	0.88	0.85

2.1.2 类型

（1）热塑性聚氨酯弹性体

热塑性聚氨酯是由异氰酸酯或扩链剂形成的聚氨酯或聚氨酯－脲链段（硬段）与聚酯或聚醚（软段）交替构成的线形多嵌段共聚物。软段形成橡胶相，决定材料的黏弹性和低温性能；硬段形成玻璃相，决定材料的硬度和力学性能。由于软硬段的热力学不相容，所以在通常情况下，热塑性聚氨酯会出现微相分离，呈现高的阻尼性能。高阻尼性能的热塑性聚氨酯有两类：填充的热塑性聚氨酯和互穿网络的热塑性聚氨酯。

片状云母和石墨填充的热塑性聚氨酯，耗散峰移向高温，而且耗散峰的高温区变宽。用多种不同特征声阻抗的微粒与聚氨酯弹性体混合制得类似含有黏性衰减通道的吸声材料。

单一的热塑性聚氨酯的玻璃化转变温度区间较窄，IPN 技术可有效地拓宽热塑性聚氨酯体系的玻璃化温度区。由于两组分在形成 IPN 时，网络的相互贯穿缠结而导致组分间混容性增加，相界面及过渡层增大，相间出现的浓度梯度使组分间相互影响增大，使 PU/PMMA 的 IPN 体系在－10℃到 50℃范围内有良好的阻尼性能。聚氨酯与环氧树脂（EP）通过同步法制备的 IPN 具有部分相容的结构，当 PU/EP 质量比为（70～60）/（30～40）时，动态力学谱上表现出宽的玻璃化转变区，在较宽的温度和频率范围内有良好的吸声性能。改性聚氨酯预聚体－环氧树脂的互穿网络，半温宽度为 42℃，损耗因子可达 1.3。聚醚氨基甲酸双丙烯酸酯与烯类单体或环氧树脂等在紫外光照射下生成共聚网络或互穿网络，此类网络在 100℃范围内均具有较高的力学损耗。聚氨酯接枝聚丙烯酸共聚物网络在 0～80℃之间有较好的阻尼性能。

在聚氨酯 IPN 体系中，加入无机填料更有利于提高材料的阻尼性能。填料的形态有多种，不同形状的填料，其表观密度差异较大。一般认为，比较疏松的带有微孔结构的填料更有利于提高材料的阻尼性能。因为疏松的带有微孔结构的填料与聚氨酯互穿网络复合时，可以增大链段运动时体系的内摩擦，使阻尼性能增强。

（2）聚氨酯泡沫

硬质、半硬质和软质聚氨酯泡沫都具有良好的吸声性能。阻燃型硬质聚氨酯泡沫吸声板的性能如表 6.7-3 所示。软质聚氨酯泡沫的吸声系数如表 6.7-4 所示。

表 6.7-3　阻燃型硬质聚氨酯泡沫吸声板的性能

项目	指标	项目		指标
表观密度/$kg \cdot m^{-3}$	26	自熄性/s		1
抗拉强度/kPa	117	降噪系数	厚度 25 mm	0.68
伸长率/%	150		厚度 50 mm	0.97
撕裂强度/（N/cm）	5.88		厚度 75 mm	1.13

密度为 40 kg/m³，厚度为 2.5～5 mm 的聚醚型软质聚氨酯泡沫的吸声系数高（与超细玻璃棉接近），缺点是易老化、耐燃性差、吸水性强。

冷固化模塑聚氨酯泡沫与热固化模塑聚氨酯泡沫相比，能形成有利于吸声的孔结构，吸声性能优于热固化模塑聚氨酯泡沫。振动频率在 250～2 000 Hz 范围内，冷固化模塑聚氨酯泡沫损耗因子为 1.3，可吸收 55%的噪声。

表 6.7-4　软质聚氨酯泡沫的吸声系数

厚度/mm	吸声系数									
	100 Hz	200 Hz	320 Hz	500 Hz	800 Hz	1 000 Hz	1600 Hz	2 500 Hz	3 200 Hz	4 000 Hz
20	0.04	0.04	0.07	0.11	0.16	0.17	0.29	0.48	0.58	0.72
40	0.06	0.12	0.16	0.24	0.40	0.43	0.76	0.80	0.75	0.74
60	0.09	0.16	0.27	0.40	0.68	0.80	0.87	0.79	0.87	0.97
80	0.12	0.23	0.41	0.63	0.89	0.93	0.86	0.95	0.97	0.93
100	0.16	0.33	0.55	0.84	0.97	0.93	0.88	0.96	0.94	0.98

发泡聚氨酯弹性体经常被用作吸声材料。密度为 40 kg/m³ 的聚醚型发泡聚氨酯弹性体的吸声系数为 0.67～0.70，密度为 50 kg/m³ 的聚酯型的发泡聚氨酯弹性体吸声系数可达 0.75。

由粉末填料和聚氨酯泡沫板构成的多层结构，由于粉末振动和微孔的黏性耗散共同作用，产生低频范围的高吸收峰。

多孔吸声材料采用聚氨酯泡沫或无纺吸声毡，阻尼材料采用橡胶或沥青构成复合吸声材料。该类复合吸声材料结构形式的合理设计，吸声机制的合理匹配能够显著提高材料的吸声性能，拓宽吸声频带。

2.1.3　应用

聚氨酯吸声材料在舰船、汽车、风机、空调以及建筑等领域得到了广泛应用。如浇注聚氨酯微孔弹性体用于汽车的降噪系统；硬质聚氨酯泡沫用于吸声、隔热的汽车顶内饰；模塑聚氨酯泡沫用于汽车发动机覆盖；聚氨酯泡沫用于汽车、空调、冰箱、音响具有减振和吸声性能的包线套管。在真空条件下将聚氨酯泡沫与聚氯乙烯复合或网状聚氨酯泡沫体制成用于建筑业的吸音板。在煤炭集运站的溜煤斗、溜碱斗上安装高阻尼减振、吸声的聚氨酯弹性体，可降低噪声 14 dB。

2.2　聚氯乙烯泡沫塑料

聚氯乙烯（PVC）泡沫塑料是以聚氯乙烯树脂为基体，加入发泡剂、稳定剂等添加剂制成的开孔泡沫塑料。

2.2.1　结构与吸声性能

聚氯乙烯泡沫塑料具有表观密度轻、热导率低，隔热、保温、吸声、防震等优良性能。

聚氯乙烯泡沫的孔隙率对材料的吸声性能有显著的影响。随孔隙率的增加，材料低频吸声效果降低，在中频范围内吸声效果则提高。材料孔隙率和表面流阻的增大都不利于低频吸收，而利于中高频吸收，并且孔隙率的增大与表面流阻的减小往往是同时发生的。它们对材料不同频率处的吸声系数的影响具有相反的规律。孔隙率对低频吸声影响大，而表面流阻对中高频吸声影响大。

聚氯乙烯泡沫的密度对材料的吸声系数也有影响。在低频范围内，吸声系数随密度的增大而升高，且最高吸收频率向低频移动；在较高的频率范围内，吸声系数随密度的增大而略有下降。

材料的孔隙率与材料的密度是密切相关的。一般来说，材料的密度越大，它的孔隙率就越小，材料的密度与孔隙率对材料吸声性能的影响具有相反的规律。因此，只需考察密度和孔隙率两因素的其中之一对吸声性能的影响，就可以对另一个因素对吸声性能的影响做出大概的判断。

聚氯乙烯泡沫的厚度对材料的吸声系数有明显的影响。材料的吸声性能随厚度的增加有一定的提高，特别是低频吸声系数明显提高，主要吸收峰加宽并向低频方向移动。所以，增加试样厚度有利于提高材料的低频吸声系数和综合吸声性能。显然增加厚度对提高材料吸声性能十分有利，但是在实际应用中，由于受实际应用空间和环境的制约，不可能无限制地增大厚度；从材料的吸声理论来讲，当材料厚度增大到一定程度后，随试样厚度的不断增加，吸声性能不是成正比增加，而是出现增长幅度不断减小的趋势。所以，靠增加材料厚度来提高吸声性能意义不大。

2.2.2　类型

（1）聚氯乙烯-多孔无机物泡沫吸声材料

聚氯乙烯泡沫具有较高的中高频吸声性能，聚氯乙烯-多孔无机物泡沫材料利用多孔无机材料优良的低频吸声性能，改善了聚氯乙烯泡沫低频吸声系数低的缺点，使该复合材料具有优良的宽频吸声性能。该材料的结构特点是聚氯乙烯泡沫的开孔结构与多孔无机材料的孔隙相连，形成具有良好连通孔系的吸声结构，使材料在宽频范围内具有高的吸声系数，显示优良的吸声性能。表 6.7-5 列出聚氯乙烯-多孔无机物泡沫、酚醛泡沫和聚氨酯泡沫的吸声性能比较。

表 6.7-5　聚氯乙烯-多孔无机物泡沫、酚醛泡沫和聚氨酯泡沫的吸声系数

材料	厚度/mm	吸声系数					平均吸声系数
		250 Hz	500 Hz	1 000 Hz	2 000 Hz	4 000 Hz	
聚氯乙烯-多孔无机物泡沫	2	0.15	0.52	0.60	0.78	0.61	0.57
酚醛泡沫	2	0.10	0.26	0.55	0.52	0.62	0.41
聚氨酯泡沫	2	0.07	0.11	0.16	0.31	0.83	0.30

（2）聚氯乙烯-丁腈橡胶-多孔无机物泡沫吸声材料

聚氯乙烯-丁腈橡胶-多孔无机物泡沫吸声材料具有低频吸声系数高、适用频率范围宽、可加工性能好、成本低等优点。

聚氯乙烯泡沫高频吸声系数高，低频吸声系数低，而丁



腈橡胶则高频吸声系数低，低频吸声系数高。所以，聚氯乙烯泡沫和丁腈橡胶共混时，材料的吸声系数介于两者之间，吸声系数与丁腈橡胶用量有很大的关系。当丁腈橡胶用量较低时，主要表现出聚氯乙烯泡沫的高频吸声性能好。当丁腈橡胶用量增加时，丁腈橡胶所起的作用逐渐增大，表现出低频吸声系数提高，高频吸声系数降低。

(3) 聚氯乙烯-乙丙橡胶泡沫和聚氯乙烯-乙丙橡胶-岩棉泡沫吸声材料

聚氯乙烯-乙丙橡胶（EPR）泡沫和聚氯乙烯-乙丙橡胶（EPR）-岩棉泡沫吸声材料克服了一般多孔性高分子吸声材料低频吸声性能欠佳的不足，表现出优异的中低频吸声性能。

聚氯乙烯-乙丙橡胶泡沫和聚氯乙烯-乙丙橡胶-岩棉泡沫含两种吸声机理，其一是聚氯乙烯泡沫、微孔乙丙橡胶和岩棉纤维的多孔性吸声机理，它起主导作用，所以该体系的低频吸声系数小、中频吸声系数大；其二是乙丙橡胶阻尼吸声机理，它对吸声性能有重要的影响。乙丙橡胶在室温下处于高弹态，黏弹性较大，在声波作用下产生的滞后效应以及本身的弹性形变都消耗掉一部分声能。上述两种机理共同作用，实现对声波的吸收。由于EPR的玻璃化转变温度相对较低，它对低频声波的响应更强烈一些。所以，增大EPR用量，低频吸声系数提高，但高频吸声系数略有下降。增大发泡剂AC的用量，增加了泡沫材料的孔隙率，可明显改善材料的中高频吸声性能，但低频吸声性能有所降低；增大材料的厚度可使全频段的吸声性能提高，特别是低频吸声性能显著提高；升高发泡温度可提高低频吸声性能，但中高频吸声性能却有所下降。表6.7-6对比了聚氯乙烯-乙丙橡胶-岩棉复合泡沫与硬质聚氯乙烯泡沫的吸声性能。

表6.7-6 聚氯乙烯-乙丙橡胶-岩棉复合泡沫与硬质聚氯乙烯泡沫的吸声系数

材料	吸声系数									平均吸声系数
	250 Hz	300 Hz	400 Hz	500 Hz	600 Hz	800 Hz	1 000 Hz	1 200 Hz	1 600 Hz	
聚氯乙烯复合泡沫	0.20	0.36	0.34	0.26	0.50	0.72	0.59	0.57	0.68	0.47
聚氯乙烯泡沫	0.10	0.12	0.16	0.09	0.18	0.20	0.33	0.60	0.76	0.28

注：试样厚度均为10 cm。

表6.7-6显示，聚氯乙烯-乙丙橡胶-岩棉泡沫复合材料的平均吸声系数为0.47，比硬质聚氯乙烯泡沫的平均吸声系数0.28高出了67.8%，特别是它的低频（500 Hz以下）吸声系数是聚氯乙烯泡沫的2.47倍。所以聚氯乙烯-乙丙橡胶-岩棉发泡复合材料不仅具有一般聚氯乙烯泡沫塑料中高频吸声性能优良的特点，而且克服了聚氯乙烯泡沫塑料低频吸声性能较差的缺点。

2.2.3 应用

聚氯乙烯泡沫复合材料具有优异的宽频吸声、阻燃、防潮耐腐、热导率低、成本低、工艺简单、强度高、装饰性强等特点，使它在建筑业和装饰业中有着巨大的应用前景。以聚氯乙烯泡沫为芯层的夹心板由于优异的隔热、吸声性能，用于建筑墙板。

2.3 脲醛泡沫

脲醛泡沫是以脲醛树脂为主要原料经发泡制得的一种硬质泡沫。脲醛泡沫具有质轻、表观密度小、热导率低、阻燃性好和吸声性能优良等特点，但它的机械强度低、易破碎，使用时要加护面材料。所以，脲醛泡沫主要作为保温、隔热、吸声的夹层材料中的填充材料应用于建筑行业。

脲醛泡沫的吸声性能与泡沫层厚度和泡沫吸声层的结构有关。表6.7-7示出了脲醛泡沫吸声系数与泡沫结构的关系。

表6.7-7 脲醛泡沫的吸声系数

厚度/mm	吸声层结构	吸声系数					
		125 Hz	250 Hz	500 Hz	1 000 Hz	2 000 Hz	4 000 Hz
25	贴实	0.08	0.12	0.26	0.43	0.60	0.41
25	后空50 mm	0.09	0.18	0.35	0.53	0.25	0.26
50	贴实	0.12	0.16	0.25	0.44	0.73	0.65
50	后空50 mm	0.15	0.17	0.34	0.32	0.44	0.61
100	贴实	0.19	0.25	0.34	0.80	0.83	0.84

脲醛泡沫层增厚，在全频范围内吸声系数增大；吸声层后的空腔使500 Hz处的吸声系数增大。

脲醛泡沫作为吸声材料广泛用于影剧院、电台、电视台的播音室等建筑上。在一些国家的建筑住宅中，使用脲醛泡沫作为楼隔板及填充墙体的吸声层。

2.4 酚醛泡沫

酚醛泡沫是热固性（或热塑性）酚醛树脂在发泡剂的作用下发泡，并在加热或固化剂的作用下交联、固化而生成的一种硬质热固性泡沫。

酚醛泡沫的吸声性能与表观密度有关，表6.7-8列出了不同表观密度下酚醛泡沫的吸声系数。

表6.7-8 酚醛泡沫的吸声系数

表观密度/g·cm^{-3}	厚度/mm	吸声系数					
		125 Hz	250 Hz	500 Hz	1 000 Hz	2 000 Hz	4 000 Hz
0.037	25.4	0.05	0.25	0.65	1.00	0.80	0.80
0.064	25.4	0.15	0.20	0.70	0.90	0.80	0.85

同其他硬质泡沫塑料相比，酚醛泡沫的吸声系数较高。几种泡沫塑料的吸声系数比较见表6.7-9。

表6.7-9 几种常用泡沫塑料的吸声系数

泡沫塑料	厚度/mm	密度kg·cm^{-3}	吸声系数					
			125 Hz	250 Hz	500 Hz	1 000 Hz	2 000 Hz	4 000 Hz
酚醛	20	40	0.12	0.36	0.89	0.52	0.56	0.60
聚氯乙烯	25	10	0.04	0.04	0.17	0.56	0.28	0.58
聚氨酯	30	56	0.07	0.16	0.41	0.87	0.75	0.72
聚乙烯	10	26	0.04	0.04	0.06	0.08	0.18	0.29

酚醛泡沫具有成本低、阻燃性能优良、耐高温、吸声性能好、密度低、质量轻，适当调节发泡剂用量以及填料的种类和用量，其表观密度可以在30～300 kg/m^{3}的大范围内变化，最低密度可达20 kg/m^3。由于酚醛泡沫的优异性能，可作为隔热、减振、吸声与漂浮材料以及轻质结构件的填充材料，应用于建筑业，如屋顶保温层、天花板、办公室的隔墙板及隔音屏风等。

2.5 聚苯乙烯泡沫

聚苯乙烯（PS）泡沫是以聚苯乙烯树脂为基材制得的硬质泡沫塑料。聚苯乙烯泡沫的结构对吸声性能的影响与其他泡沫材料相似。

聚苯乙烯泡沫按原材料类型可分为普通型可发性聚苯乙烯泡沫、自熄型可发性聚苯乙烯泡沫和乳液聚苯乙烯泡沫三种类型，它们的特点和用途见表 6.7-10。

表 6.7-10　聚苯乙烯泡沫的品种、特点和用途

品种	特点	用途
普通型可发性聚苯乙烯泡沫	质轻、保温、隔热、吸声、防振、吸水性小、易于加工	建筑上的隔热、吸声、防振材料；工业上制冷设备的保温材料
自熄型可发性聚苯乙烯泡沫	同于普通型可发性聚苯乙烯泡沫，且自熄性好	同于普通型可发性聚苯乙烯泡沫，适于防火性能高的场合
乳液聚苯乙烯泡沫	除具普通型可发性聚苯乙烯泡沫的特点外，还具有机械强度高、耐热性好等特点	同于普通型可发性聚苯乙烯泡沫，适于机械强度高、耐热性高的隔热、吸声、防振工程

由于聚苯乙烯泡沫吸声、隔热的特点，常将聚苯乙烯泡沫作为装饰吸声板用于建筑上。聚苯乙烯泡沫塑料装饰吸声板的规格一般为 500 mm×500 mm、600 mm×600 mm，厚度 15～20 mm，表面可加工成各种图案。该类产品具有质轻、隔热、吸声以及色白等优点，适用于剧场、电影院、医院、宾馆、商店等建筑物的室内顶棚或墙面装饰。聚苯乙烯泡沫塑料装饰吸声板产品的技术性能见表 6.7-11。

表 6.7-11　聚苯乙烯泡沫塑料装饰吸声板产品性能

项目	指标	项目	指标
热导率/W·m⁻¹·K⁻¹	≤0.043	吸水率/kg·m⁻²	<0.05
拉伸强度/MPa	0.20～0.24	吸声系数	0.30～0.80

在建筑业中，用聚苯乙烯泡沫制成各种夹芯板可作为承重或非承重结构建筑的内外墙板、活动房屋的轻质墙板，不仅绝热隔声效果显著，而且轻便美观，使用方便。

2.6 其他橡胶

由于橡胶的特征阻抗小、黏弹性强，吸收的声能能够很好地转变成热能。因此，橡胶常用作为吸声高分子材料。声能在橡胶内衰减的规律是：随声波的频率升高，橡胶的吸声系数增大，当频率达到某一临界值时，吸声系数出现最大值，超过此频率后，吸声系数降低。

合成橡胶内摩擦大，容易生热，吸声性能比天然橡胶好。因此，吸声材料不仅可以使用天然橡胶，也可以使用合成橡胶。常用橡胶的声学性能见表 6.7-12。

单纯采用实心橡胶作为吸声材料并不理想，为了提高橡胶的吸声性能，多数是做成夹层结构或者制成发泡橡胶来使用。发泡橡胶具有阻尼吸声和多孔吸声的特点。胶乳海绵橡胶是一种由纯胶料与特征阻抗小的空气构成的高吸声性能发泡橡胶，在频率为 500 Hz 时，其吸声系数出现最低值 0.30，在 1 500 Hz 时，吸声系数出现最高值 0.90，高频吸声系数比低频吸声系数大。

由于橡胶有良好的减振、吸声性能，所以橡胶作为吸声材料主要应用于工业中的消声器、减振器以及汽车上的密封件等。

表 6.7-12　常用橡胶的声学性能

材料	温度/℃	密度/g·cm⁻³	频率/Hz	纵波		横波	
				速度/m·s⁻¹	衰减常数/dB·cm⁻¹	速度/m·s⁻¹	衰减常数dB·cm⁻¹
丁腈橡胶	25	1.05	100	1 800	1.8		
	20	1.02				550	173
	0					760	43
	-20					930	14
	-40					1 030	12
	-60					1 070	10
	13	1.056	30 000	1 660	0.18		
羧基丁腈橡胶	20	1.04	1 000			500	374
	0					780	68
	-20					980	24
	-40					1 090	13
	-60					1 140	10
聚氨酯橡胶	21.1	1.03	55	1 560	0.18		
	24	1.08	20 000	1 520	0.10		
天然橡胶	13	1.003	30 000	1 530	<0.05		
丁基橡胶	13	1.005	30 000	1 540	0.22		
氯丁橡胶	13	1.08	30 000	1 520	0.09		
丁苯橡胶	13	1.039	30 000	1 480	<0.05		
乙丙橡胶	24	0.906	10 000	1 490	0.07		
			20 000	1 510	0.08		
顺丁橡胶	24	0.965	20 000	1 480	0.05		
氟橡胶	20	1.91	10 000	1 250	0.20		

高分子及其复合材料具有良好的吸声性能。从材料设计角度出发，将塑料、弹性体和无机填料等有机结合；从结构设计角度出发，将多孔吸声、阻尼吸声和共振吸声结构合理匹配，实现对噪声最大程度吸收，得到综合性能优异的高分子吸声材料是吸声材料设计的主要构想，也是目前研究最活跃的领域之一。

3 隔声高分子

隔声高分子材料是以高分子材料为基材，填充填料构成的功能复合材料。声波遇到填料粒子时，发生反射、散射和衍射等行为，使传播路径增加，声能消耗增大，这是复合材料隔声性能高的主要原因。

3.1 空心玻璃微珠填充的泡沫复合材料

以聚丙烯、聚氨酯和其他合成橡胶等聚合物为基体，填充空心玻璃微珠构成隔声泡沫复合材料。由于基体树脂与空心玻璃微珠密度的差异，当声波遇到空心玻璃微珠时，将发生多次反射、散射和衍射，使传播路径增加，声能消耗增大。其次，聚合物基泡体复合材料，泡体内的气体增加了材料的吸声效果，也改善了复合材料的隔声性能。另外，在树脂中加入填充物后，在一定程度上限制了树脂大分子链的运动，声波在材料中传播需要克服更大的阻力，声能消耗大，达到吸声的效果。此外，在树脂中加入填充物后，产生了相分离和大量的相界面，拓宽了复合体系的玻璃态转变温度，使复合材料的阻尼性能增强。再者，由于基体树脂和填料是不同的物质，其弹性模量不同，当承受相同的应力时，将产生不同的应变而形成不同材料之间相对应变，增加材料的内摩擦，从而产生附加的耗能。

空心玻璃微珠填充的聚合物基泡体复合材料在隔声方面具有以下特点。

1）在保证强度符合要求的前提下，填料含量越多，减振、隔声效果越好。



2）当填料量一定时，填料比表面积越大，隔声效果越好。

3）在填料的形态及平均粒径相同的情况下，粒径分布较窄的填料其隔声效果好。

4）材料中气孔的存在对材料的隔声效果有积极作用。

当空心玻璃微珠填充到5%～15%时，聚丙烯/空心玻璃微珠泡沫复合材料的隔声量可达30～40 dB。

3.2　实心填料填充的聚合物复合材料

实心玻璃微珠填充聚乙烯复合材料的隔声量随玻璃微珠体积分数增加而提高，且两者之间呈线性关系；低频率下，隔声量对噪声频率的敏感性强；当微珠含量一定时，隔声量随微珠粒径的增加而降低。

隔声功能高分子复合材料是集隔声、阻尼双重功能于一体，而呈现良好的隔声效果。它超越了传统隔声材料以高密度、大厚度来增加隔声效果的机理，不但阻尼性能良好，还能通过自身的内阻尼，有效地抑制吻合效应发生时的隔声低谷。隔声功能高分子复合材料具有高强度、轻质量、超薄厚度，良好的机械加工性能等优点，可用于汽车、建筑、公路、铁路、机械设备等领域中的噪声控制与治理，特别适用于各种隔声间、移动式隔声室、隔声罩、隔声墙、隔声屏和消声器等隔声降噪装置。

4　声纳高分子

声纳高分子材料包括用于水声换能器包敷、拖曳线列阵声纳护套、声纳导流罩的透声高分子材料和用于反声障板、水声换能器中去耦材料的反声高分子材料。

4.1　透声高分子

透声高分子材料包括橡胶和增强复合材料。

4.1.1　聚氨酯弹性体

聚氨酯弹性体具有力学性能高、加工性能好、耐海水，可以通过改变其组成，使其性能在较大范围内变化的特点，所以它在水下声纳系统中被大量采用。除了用作水声换能器的包覆材料之外，它也被用来制造拖曳线列阵声纳的护套材料。

考虑聚氨酯弹性体的阻尼作用，有：

$$\sqrt{\frac{k_1}{\rho_1}}=\sqrt{\frac{k'_2+ik''_2+\frac{4}{3}(G'_2+iG''_2)}{\rho_2}} \qquad (6.7\text{-}6)$$

式中，k_1 为水的体积压缩模量；ρ_1 为水的密度；k'_2、k''_2 分别为聚氨酯弹性体体积压缩模量的实部和虚部；G'_2、G''_2 分别为聚氨酯弹性体剪切模量的实部和虚部；ρ_2 为聚氨酯弹性体的密度。由于聚氨酯弹性体与水的密度和体积压缩模量近似，要保证水和聚氨酯弹性体的阻抗匹配，聚氨酯弹性体的剪切模量必须尽可能小。适当选择原料和配方，可以制成阻抗与水匹配，衰减常数小的聚氨酯弹性体。

另外，只要在保证聚氨酯弹性体弹性模量尽可能小的前提下，提高其弹性模量的损耗因子，才能显著降低低频流噪声。流噪声是声纳导流罩的主要噪声，它直接影响声纳测试距离。流噪声是由于湍流边界层的压力脉动产生，而这种脉动压力主要集中在低频，其大小取决于材料与水之间的作用力。聚氨酯弹性体弹性模量减小，其中纵波的衰减因子增加很小，对声信号的衰减小，能让声信号最大限度地通过；如果聚氨酯弹性体分子链柔性大，弹性模量小，材料的边界层产生波动的频率、波速、振幅与材料表面相等，这种情况下，脉动压力和阻力最小，剪切应力小，流噪声低。

用端羟基聚丁二烯（HTPB）与4，4'－二苯基甲烷二异氰酸酯反应，并用2－乙基－1，3－己二醇扩链合成聚氨酯弹性体，该弹性体能有效地降低流噪声。它与聚酯和聚醚型聚氨酯弹性体相比，HTPB端羟基不饱和链烃型聚氨酯弹性体中的碳碳双键代替了易形成氢键的酯键和醚键，增大了分子链的柔顺性，降低了材料的弹性模量，减小了低频流噪声；同时，分子链极性基团减少，提高了材料的耐水性。

用于拖曳线列阵声纳护套的聚氨酯弹性体除了应具有耐水性和较低的弹性模量（一般小于2×10^7 Pa）外，还必须具有高损耗峰和宽损耗峰温域（一般 $\tan\delta$ 在－40～80℃大于0.4）。聚氨酯弹性体通过调整化学结构，不仅能降低聚氨酯弹性体护套和水之间的相互作用力，减小流噪声的产生；而且可以提高聚氨酯弹性体的力学损耗因子，增加流噪声传递时的衰减因子，降低护套内的流噪声。决定聚氨酯能否用作护套材料的关键因素是其软硬段的相容性，即微相分离程度。聚氨酯自身含有大量氢键，具有一定的微相分离结构，损耗因子较高，采用合适的材料体系能拓宽其损耗峰温域。

一般而言，MDI（4，4'－二苯基甲烷二异氰酸酯）PU的微相分离程度小于TDI（甲苯二异氰酸酯）PU；端羟基烃类聚合物多元醇PU的微相分离程度高于聚酯或聚醚多元醇PU。采用MDI、PPG（聚丙二醇）和1,4－BD（丁二醇）合成PU，当MDI、PPG和1,4－BD摩尔比为1∶0.9∶0.1时，损耗因子 $\tan\delta$ 在0℃～100℃的温度范围内均大于0.4；随—NCO/—OH摩尔比的减小，交联密度减小，软硬段的微相分离程度降低，硬段运动阻力变小，损耗因子增加。所以改变—NCO/—OH摩尔比是提高软、硬段相容性的一种有效方法。

IPN由于热力学的不相容与物理缠绕的强迫相容，所以在动态力学谱上各组分的 T_g 发生内迁，玻璃化转变区互相衔接，最终获得宽的损耗温域。拖曳线列阵声纳护套的聚氨酯IPN主要有以下两种类型。

（1）聚氨酯/环氧树脂IPN

聚氨酯/环氧树脂（EP）IPN相容性的关键因素是PU软段与EP的相容性。双酚A型EP具有较好的链旋转能力，是合成相容性较好的PU/EPIPN的首选材料。常用的PPG、HTBN（端羟基丁氰）、PTMG（聚四氢呋喃二醇）以及聚酯等PU软段含极性基团，与极性双酚A型EP有良好的相容性，所得IPN的损耗温域宽，其中尤以PPG为最佳；适当增加扩链剂含量或选择带侧基的扩链剂，有利于损耗峰的升高和加宽。另外，片状填料的加入明显提高高温时的损耗因子。

（2）聚氨酯/乙烯基聚合物IPN

PU与乙烯基聚合物形成的IPN主要有PU/PS（聚苯乙烯）IPN、PU/PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）IPN和PU/VER（乙烯基酯）IPN。对PU/PMMA IPN，由于常规软段如PPG、PTMG和HTPB的溶解度参数与PMMA相差较大，所以表现出明显的相分离，只有经过特殊工艺如高压，才能形成适度的相容状态。但聚环氧氯丙烷（PECH）软段与PMMA的相容性较好，当PECH型聚氨酯的PU/PMMA＝80/20时，$(\tan\delta)_{max}>1.1$，$\tan\delta>0.8$ 的温域宽约为60℃。

增加PU损耗峰的高度和宽度，能大幅度降低流噪声。合理平衡PU单一体系中软、硬段相界面之间的黏合力，或者采用PU互穿网络，可获得高损耗峰和宽损耗温域。

4.1.2　其他橡胶

橡胶的特性声阻抗与水相近，因此，橡胶是较好的透声材料。其中，天然橡胶、氯丁橡胶较早用于水听器的包覆层。声波透过橡胶时，产生的声衰减值取决于橡胶的组成。它包括两个部分：一是橡胶的种类的选择；二是配合剂的选择，其中最主要的是橡胶的种类。声波通过橡胶时，如同力作用在橡胶上，使橡胶产生弹性形变和塑性形变，塑性形变使声能衰减。因此，声能的衰减随橡胶弹性增加而减小，随橡胶滞后损失增加而加大。



天然橡胶是以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物。其分子为线形的、不饱和的、非极性分子，呈非晶态，分子链柔性大。这些结构特点使天然橡胶具有高弹性，伸长率为500%～600%，回弹率在0～100℃范围内可达85%以上。因此，声波通过天然橡胶时衰减小。氯化丁基橡胶和丁基橡胶的分子链上带有极性氯原子和甲基侧基，使大分子的内旋转困难，分子链柔性小。这种结构使氯化丁基橡胶和丁基橡胶的回弹性不如天然橡胶（丁基橡胶的回弹性只有天然橡胶的30%），透气性和透水性比天然橡胶小。因此，声波通过氯化丁基橡胶或丁基橡胶时衰减最大，防水性好。天然橡胶是较好的透声材料，但存在透水性大的缺点。丁基橡胶的透水率比天然橡胶和氯丁橡胶低98%。所以，目前也采用丁基橡胶作为水声透声橡胶。常用橡胶的声学性能见表6.7-13。

表6.7-13　常用橡胶的声学性能

橡胶	密度 /g·cm⁻³	纵波的速度 /m·s⁻¹	温度 /℃	衰减常数 /dB·cm⁻¹	损耗因子
天然橡胶	1.003	1.510	13	<0.05	0.45
丁基橡胶	1.005	1.520	13	0.14	1.70
氯丁橡胶	1.080	1.510	13	0.05	0.50
丁苯橡胶	1.039	1.470	13	0.13	0.49
丁腈橡胶	1.056	1.620	13	0.08	0.30
乙丙橡胶	0.906	1.510	24	0.65	0.75
氯醚橡胶	1.425	1.500	24	0.10	0.40
聚氨酯橡胶	1.080	1.520	24	0.05	0.66
顺丁橡胶	0.965	1.480	24	0.25	0.22
氟橡胶	1.910	1.260	24	<0.05	

注：测试频率为20 kHz。

4.1.3　增强复合材料

潜艇声纳导流罩可以减小潜艇运动时的水动力噪声，保证水声设备有效和正常工作，提高声纳的作用距离。声纳导流罩必须有良好的透声性能，使水声信号通过时仅有很小的损耗和畸变；声纳导流罩又是船体的一部分，它必须有足够的强度和刚度，以经受潜艇航行时作用于它上面的流体压力。所以声纳导流罩需要同时满足声学和力学性能要求。

玻璃纤维增强复合材料（GRP）如玻璃纤维增强的乙烯基酯复合材料、玻璃纤维增强的氯化环氧复合材料具有良好的透声性能和力学性能，其透声系数随厚度增加而下降。但上述玻璃纤维增强复合材料的模量不够高，在使用时必须设置板架式金属加强筋或增加材料的厚度，这样却降低了声纳导流罩的声学效果。

采用高强度、高模量、低密度和优异透声性能碳纤维增强复合材料（CFRP）和芳纶纤维增强复合材料（KFRP）制作的导流罩，在相同刚度下，罩壳厚度比玻璃纤维增强复合材料薄，透声性能更好。例如，用玻璃纤维增强复合材料作导流罩时，满足力学性能的最小壳厚为18 mm，用芳纶纤维增强复合材料14 mm就可满足相同的力学性能要求，由于壳厚度减薄，透声损失可降低56%～67%。玻璃纤维、碳纤维和芳纶纤维增强复合材料的声学性能见表6.7-14所示。

表6.7-14　增强复合材料的声学性能

复合材料	密度 /g·cm⁻³	波速 /m·s⁻¹	衰减系数 /dB·cm⁻¹	特征阻抗 /g·cm⁻²·s⁻¹
CFRP	1.36	2 390	0.13	3.25×10^5
KFRP	1.28	2 490	0.13	3.19×10^5
GRP	1.65	2 550	0.20	4.21×10^5

4.1.4　填充复合材料

空心玻璃微珠/橡胶改性的环氧树脂和空心玻璃微珠/橡胶改性的ABS树脂复合材料的特征阻抗与海水匹配，并具有力学性能高和透声性能好的特点，它们的透声系数随空心玻璃微珠用量增加而提高，当空心玻璃微珠用量为5份～15份时，复合材料的综合性能最佳。空心玻璃微珠/橡胶改性的环氧树脂和空心玻璃微珠/橡胶改性的ABS树脂的性能见表6.7-15所示。

表6.7-15　空心玻璃微珠/橡胶改性的环氧树脂和空心玻璃微珠/橡胶改性的ABS树脂的性能

复合材料	密度 /g·cm⁻³	传声速度 /m·s⁻¹	拉伸强度 /MPa	冲击韧度 /kJ·m⁻²
改性的环氧树脂	1.002～1.004	1 400～1 500	8.5	2.5
改性的ABS树脂	1.02～1.05	1 450～1 520	20.0	56.9

4.2　反声高分子

特征声学阻抗与水的特征声学阻抗严重失配，并且衰减常数极小的高分子材料可用作反声高分子材料。为了降低反声高分子材料的特征声学阻抗，常增加高分子材料中的空气含量，因此，含有大量空气的高分子材料可用作反声高分子材料。反声高分子材料的特征阻抗与海水相差越大，反声性能越好。聚合物处于橡胶态时，随着空气含量的增大（>50%），剪切模量降低，特征阻抗比海水低得多，在泡沫和水界上的反射系数大于80%。然而聚合物中空气含量的增加，密度降低，在深水中耐压性能差，当泡沫暴露在一定压力的海水中时，泡沫中所含的气体会逐步被挤压溢出，使其丧失反声性能。因此，作为反声高分子材料，既要有高的反声性能，又要有良好的耐压性能。常用的反声高分子材料有聚氨酯泡沫、聚苯乙烯泡沫和微孔弹性体等复合材料。

4.2.1　聚氨酯

聚氨酯反声障板是将密度为200 kg/m³的开孔硬质聚氨酯泡沫进行预压处理，提高其耐压性能后，在120℃下浇注聚氨酯弹性体，使其整体包覆泡沫材料，形成防水橡胶层。该反声障板在水深300 m以内，声反射系数大于80%。使用密度为420 kg/m³硬质聚氨酯泡沫为芯，外用氯丁橡胶包覆，该反声材料在1～6 kHz频率和7 kgf/cm²的压力下，回波降低小于5 dB；在1～6 kHz频率和28 kgf/cm²的压力下，回波降低小于16 dB。

聚氨酯泡沫芯层的开孔率和孔径越大，其压缩强度越低，其声速越低，在密度一定的条件下，材料的声阻抗越小，反声效果越好。

4.2.2　聚苯乙烯

以低密度的聚苯乙烯泡沫为芯，外层用加强钢板和高密度的聚苯乙烯泡沫板包覆，该反声材料的工作水深可达366 m。以低密度的聚苯乙烯泡沫为芯，外用ABS塑料包覆，该反声材料耐压3 MPa，在2～10 kHz的声反射系数大于80%。

4.2.3　其他橡胶

在深水中可用含空气的发泡橡胶作反声材料，但需要避免反声材料中的空气透出和水对反声材料的渗透，所以大多数场合下利用闭孔发泡橡胶。如闭孔乳胶海绵，它具有很好的反声特性，反射系数一般可达80%以上。

用氯丁橡胶、氯化丁基橡胶、硅橡胶、天然橡胶等透声性能好的橡胶包覆中空薄壁不锈钢管，依靠钢管中密封的空气进行反射，可获得良好的反声性能。其中，用氯丁橡胶包覆中空薄壁不锈钢管结构，在常压下2～20 kHz的频率范围内声反射系数大于0.85。

5　抗声纳高分子

5.1　橡胶

在水声工程中，具有黏弹性的橡胶常作为吸收声纳波的材料。当声波作用于橡胶时，将能量传递给大分子链段，由于分子链的松弛过程，引起应变落后于应力的滞后效应，使人射的水声声能吸收衰减。通常，阻尼性能好、损耗大的橡胶成为首选的水声吸声材料，如丁基橡胶、氯丁橡胶等。

橡胶作为水声吸收材料的优点是：通过选取不同的橡胶品种以及配合剂的种类和比例，能够有效地控制其声学特性和其他性能；橡胶大分子结构复杂，链段运动的形式繁多，松弛与滞后时间谱宽，对水声吸收的频率范围大；橡胶的特征声阻抗与水的特征声阻抗相近，二者容易匹配。

描述橡胶损耗性能常用衰减常数，影响吸声橡胶衰减常数的主要因素是橡胶的结构。常用的水声吸声橡胶的衰减常数如表 6.7-16 所示。丁基橡胶和氯化丁基橡胶的分子主链上含有体积较大的侧基和强极性的侧基，侧基的存在导致大分子链段运动阻力大，内摩擦大，内耗高，衰减常数大。天然橡胶的结构使其大分子链段运动阻力小，内耗低，衰减常数小，氯丁橡胶介于其间。丁基橡胶除了衰减常数大之外，还具有优异的耐老化和耐水性能，适于长期在水中使用，故常用来制作水声吸声橡胶。

表 6.7-16　常用的水声吸声橡胶的衰减常数

橡胶	密度 /g·cm⁻³	声学性能	频率				
			7 kHz	8 kHz	9 kHz	10 kHz	12 kHz
氯化丁基橡胶	1.162	声速/m·s⁻¹	1 500	1 540	1 550	1 530	1 545
		衰减系数/Np·m⁻¹	0.7	0.7	1.2	2.0	2.1
氯丁橡胶	1.311	声速/m·s⁻¹	1 465	1 495	1 535	1 500	1 540
		衰减系数/Np·m⁻¹	0.5	0.8	0.5	0.3	0.8
天然橡胶	1.031	声速/m·s⁻¹	1 530	1 510	1 553	1 503	1 575
		衰减系数/Np·m⁻¹	0.2	0.3	0.2	0.2	0.6
丁基橡胶	1.160	声速/m·s⁻¹	1 455	1 445	1 490	1 460	1 440
		衰减系数/Np·m⁻¹	0.8	1.3	3.1	2.3	2.5

一般橡胶的特征声阻抗与水接近，但其声衰减性能并不理想，加人填料虽然可以提高声衰减性能，但又会影响到阻抗匹配，所以均匀橡胶很难达到吸声性能的要求，必须采用声学结构。常用发泡橡胶或添加多孔性填料以及机械打孔的办法制成多孔型吸声橡胶。如在橡胶中加入发泡剂，形成细小的球形气泡；在橡胶中加入软木粉、空心微球、蛭石粉等，增加声能衰减，其中使用蛭石粉效果最好，但添加多孔性填料的方法不易控制气孔含量；将带有圆形孔洞的橡胶薄片黏合在一起模压制成消声器，其空气含量可以严格控制，但气室的尺寸不易达到足够小，吸声性能不均匀，如果设计合理，可形成宽带多级共振。当声波人射到多孔型吸声橡胶上时，会引起材料微孔中空气的运动，由于空气的黏滞性和孔壁与空气间的热传导作用，使声能衰减。此外，气泡（或空腔）还可将其周围介质的体积压缩形变转变为剪切形变，增加了材料的内耗。

由于橡胶的剪切损耗大，当声波人射时，含气泡的橡胶易发生体积压缩变形，在气泡周围将体积压缩变形转变为材料的剪切变形，致使有效损耗因子增大。微孔橡胶的有效损耗因子与橡胶的剪切模量和橡胶自身的损耗因子有关，欲增大有效损耗因子，则要使用剪切模量小而损耗因子大的橡胶。另外，有效损耗因子还与气泡的体积分数有关，气泡的体积分数增大，有效损耗因子增加，但体积分数过大，会降低材料的力学性能。

在橡胶中加入多孔性填料时，复合材料的声速下降，衰减常数明显地增加。在一定限度内，材料的声速随填料比例的增加而减少，衰减常数却随填料比例的增加而增大。由于材料的声速和声能的衰减对孔隙率非常敏感，所以控制混人的多孔填料量是制作优质吸声材料的关键。如在橡胶中加入蛭石粉的量为 50 份时，橡胶的声阻抗率下降为原来的 1/3，而有效损耗因子则提高了 6 倍。填料的粒径也十分重要，颗粒粒径小于 40 目，不易形成足够的空气层，吸声效果差。

用于水声吸声橡胶的丁苯橡胶、氯丁橡胶、天然橡胶阻尼性能差，所以它们主要依靠孔腔来衰减水声信号，因此这类橡胶的孔腔设计显得极为重要。

5.2　聚氨酯

聚氨酯具有阻尼温域宽、耐老化、施工性好，分子结构可设计性强、性能可调节性大，特征声阻抗容易调整的特点，它不仅可以吸收主动声纳发射的声波，而且能有效地抑制壳体自身的振动和艇内噪声向水中的辐射，是理想的水声吸声材料。

填料填充的聚氨酯复合材料是优良的吸声材料，填料的形态和用量对声学性能带来较大的影响。由于片状填料具有增加材料内耗、引起的声波散射和将材料的压缩形变部分改变为剪切形变的作用，所以片状填料赋予聚氨酯优良的吸声性能。聚氨酯中填料的用量影响低频吸声性能。

密度为 1.05×10^3 kg/m³ 的锯木粉/聚氨酯复合材料，在 5 kHz频率时，常压下，衰减系数 0.14 dB/cm，压力 14 ~ 28 MPa时，衰减系数为 0.055 ~ 0.094 dB/cm。铅棉/聚氨酯复合材料在 32 ~ 100 kHz 频率范围内，常压下，衰减系数为 0.04 ~ 0.08 dB/cm，压力为 7 ~ 14 MPa 时，衰减系数为 0.07 ~ 0.09 dB/cm。聚苯乙烯微球质量分数为 1.5% ~ 10%，无规分散于聚氨酯基体中，形成聚苯乙烯微球/聚氨酯泡沫复合材料，该材料孔隙率高、密度低，由微球提供的压缩刚性使材料在水压下保持良好的声吸收特性。含铝粉的聚氨酯填充铝蜂窝为芯层，铝板和0.1 mm厚的不锈钢复合板为皮层，构成聚氨酯夹层复合材料用于深海吸声。

聚氨酯弹性体有优异的阻尼性能，由其制作的消声瓦可吸收对方主动声纳的声能 50% ~ 75%，也可隔离潜艇内振动噪声向外传递，减少潜艇辐射噪声 10 dB ~ 15 dB。

聚氨酯梯度分层材料也能有效地吸收声能，其吸收声能优于普通单层聚氨酯。

6　声学器材用高分子

高分子材料由于具有力学性能好、抗环境干扰的能力强等特点，已进人扬声器振膜行业，取代了传统的纸质扬声器，成为用于声学器材的材料之一。常用的扬声器振膜高分子材料有聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚酰亚胺、Nomex/Kevlar、聚苯硫醚和聚芳酯等以及复合材料。

6.1　聚丙烯

聚丙烯为非极性聚合物，其分子主链上有侧基—CH_3，增大了空间位阻，影响分子链的旋转，使链的柔性降低。因此，聚丙烯的刚性大，密度小、成形方便、质地均匀、吸湿小、失真低、内阻尼适中，其比弹性率随云母、碳纤维、玻璃纤维、石墨、金属晶须等高模量填料的加入而增高，填料的加入量一般在 30%（质量分数）以内。碳纤维增强聚丙烯的弹性模量为 8.9×10^9 N/m²，比弹性率为 9.1×10^6 m²/s²，内部损耗为 0.050。Infinity 公司生产的 IMG 振膜，在聚丙烯模塑成形过程中，高温加压喷注石墨纤维。云母增强的聚丙烯振膜的频响能延伸到 7 kHz，失真低仅 0.6%。聚丙烯振膜



在高档音响和汽车音响中极为流行，如芬兰 VTT 技术研究中心发明的 EMFi 扬声器就是采用双轴拉伸聚丙烯振膜。

6.2 聚氯乙烯

聚氯乙烯分子链上存在的极性氯原子，使分子间的作用力增强，影响了分子链的旋转。因此聚氯乙烯的刚性好、比弹性率高。我国惠威公司生产的多层密压 PG 振膜，是以聚氯乙烯为主要原料，加入石墨片制成，由于石墨片的高度取向，使 PG 薄板呈现高的刚性、比弹性率和声速以及一定的阻尼性能。当石墨填充量为 65% 时，PG 振膜的密度为 1.8×10^3 kg/m^3，弹性模量为 7×10^{10} N/m^2，内部损耗为 0.02，声速达 6×10^3 m/s。

6.3 聚苯乙烯

三明治夹心板具有刚性高、模量高、比弹性率高，密度小、重量轻和内部阻尼性能可随芯层组成和结构调节的特点。1970 年报道了用聚苯乙烯泡沫为芯层、铝泊为皮层的三明治结构振膜，该振膜的比弹性率大。

6.4 聚丙烯酸酯

以闭孔率为 70%、具有高抗拉强度和高抗弯强度的聚丙烯酸酯泡沫为芯层，碳纤维增强的环氧树脂为皮层的三明治结构振膜，刚性高，比弹性率大，密度小，耐热性好、容易加工成形。

6.5 聚酯

聚酯是分子主链上含有刚性苯环和极性酯基的高度对称的线形聚合物，因此，聚酯有强度高、韧性大、在较宽的温度范围内能保持优良的物理力学性能的特点。在 20 世纪 60 年代英国 KEF 公司推出的三分频音箱中，低频和中频单元采用聚苯乙烯振膜，高频单元采用聚对苯二甲酸乙二酯（PET）振膜，PET 薄膜具有较高的刚性和弹性模量（4 500 MPa），较好的耐磨性、耐潮性、抗化学腐蚀性和尺寸稳定性，且厚度均匀，易于成形和冲切，可真空镀膜，易染色，对环境无污染，但在 130℃ 以上会变软，在外力作用下易变形，适合作高音扬声器振膜。Yamaha 公司采用两层复合聚酯薄膜作振膜，音色清晰透亮。POSTER 公司的动圈式扬声器振膜采用聚酯薄膜及镀金属聚酯薄膜，镀金属聚酯振膜较聚酯振膜的频率响应曲线平坦。聚萘二甲酸乙二酯（PEN）振膜的密度小、弹性模量高（6 200 MPa），用热处理方法提高结晶度后，弹性模量可达 7 500 MPa，比弹性率高，内阻尼高，而且高刚性与高内阻尼有杰出的平衡，防潮性能佳，尺寸稳定性好，耐 160℃温度，功率承受力大，音频性能好，清晰度高，失真小，易成形，价格居于 Mylar 和 Kapton 之间，主要用于高音扬声器振膜、带式和静电扬声器振膜。

6.6 聚芳酯

聚芳酯是由双酚 A 与对苯二甲酸或间苯二甲酸反应得到的无定形聚合物。由于聚芳酯分子中存在极性酯基和刚性苯环，使其具有强度高、耐冲击性能好，易着色和易表面处理，阻燃性和耐热性优良，在 1.86 MPa 的负荷下，热变形温度为 175℃，软化温度 188 ~ 193℃，分解温度为 443℃。但其吸湿性大，材料成形前必须干燥处理，可采用常规的热压成形方法加工聚芳酯振膜。聚芳酯振膜可用于小型扬声器及汽车扬声器。

6.7 液晶聚合物

液晶聚合物（LCP）振膜是近年开发的又一新型振膜，它是碳纤维增强的热塑性聚酯板。液晶聚合物定向后，形成三明治式的多层结构，各层中的碳纤维有不同的取向。由于液晶聚合物的定向，其强度和弹性模量（39.2×10^9 Pa）高，比弹性率极高（27.1×10^6 m^2/s^2），超过其他高分子材料，与金属匹敌；材料的线膨胀系数小、热变形温度高（180 ~ 260℃），即使在较高温度下也具有优良的尺寸稳定性、低的成形收缩率和抗蠕变性；碳纤维增强的加入也提高了材料的内阻尼性能（$\tan\delta = 0.064$），使材料的振动吸收特性好。因此，由碳纤维增强的热塑性聚酯板制作的扬声器振膜重放频率平坦，频率延伸至高频音域，高次谐波和失真率低，并呈现逼真再现自然音质的能力。

高刚性和高内阻尼常常是矛盾的，单一材料很难兼顾这两方面，所以扬声器往往由多个单元组成，高音喇叭采用高刚性振膜，低音喇叭用内阻尼大的振膜，中音喇叭用适当刚性和内阻尼振膜。液晶聚合物（LCP）振膜集高刚性和高内阻尼于一体，成为全频带扬声器振膜的极佳材料。

6.8 聚碳酸酯

聚碳酸酯分子中的亚苯基和羰基赋予了聚合物的刚性，分子中的醚键赋予了聚合物的柔性，所以聚碳酸酯的力学性能是韧而刚，具有较高的弹性模量和一定的阻尼性能，成形收缩率恒定，尺寸稳定性好。AKG 公司的动圈式扬声器振膜采用聚碳酸酯薄膜。

6.9 芳香族聚酰胺（Kevlar 和 Nomex）

芳香族聚酰胺分子中的苯环和极性酰胺基团，赋予了聚合物高强度、高刚性、耐高温、耐疲劳、尺寸稳定性好、线膨胀系数低等优异的性能。美国 DuPont 公司研制的芳香族聚酰胺 Kevlar - Nomex 振膜，刚性高、内阻尼适中，用它制作的扬声器频响宽，失真小，能很好地展现强劲的低音效果。英国的 B&W N801 低频扬声器振膜是由纸浆和 10% 的 Kevlar 纤维组成，该扬声器客观测试和主观听音评价均理想。Eron 公司推出 Kevlar - Nomex 三明治结构振膜，其上下表面为 Kevlar，中间是蜂窝式分布的 Nomex，Nomex 蜂窝的密度小，刚性高，尤其内阻尼性能佳。所以，Kevlar - Nomex 三明治振膜主要用于超低音和中音扬声器。我国惠威公司 1996 年在 F（中低音）系列扬声器中采用了德国 M&M 公司生产的 Kevlar 纤维增强的层压材料和高刚性的振膜骨架材料构成的三明治结构的振膜；1998 年推出的 F 系列扬声器中采用了 Kevlar 纤维与天然纤维相混合的高强度振膜，Kevlar 纤维提供高强度，天然纤维提供高阻尼性，频率响应 ± 2dB，带宽在 120 ~ 5 000 Hz 或 10 000 Hz 范围。Hisco 公司推出了编织的 Kevlar T - 149 振膜，Kevlar 纤维编织振膜表面涂覆聚丙烯酸酯，以增大内阻尼。Kevlar 振膜的缺点是成本高，制作工艺复杂，振膜自身重，轻音乐效果欠佳。

6.10 Kapont 聚酰亚胺

Kapont 分子中含有大量的苯环和酰亚胺基团，因此，Kapont 聚酰亚胺振膜具有高强度、高刚性、耐 240℃的高温、抗潮性好，成形后有优良的形状保持率和极低的成形收缩率，以及极高的功率承受能力等优点，但其价格高、加工温度高、加工时间长。它主要用于全天候扬声器、抗化学腐蚀扬声器及大功率扬声器。石墨片增强的聚酰亚胺振膜，具有内部损耗高和比弹性率大的特点，可用于宽频带扬声器。

6.11 聚苯硫醚

聚苯硫醚的结构对称，具有结晶性；大分子中含有赋予聚合物刚性的苯环和赋予柔性的硫醚键；因此，聚苯硫醚振膜具有高强度、高刚性和韧性，使用温度为 220℃ ~ 260℃，常用于高音扬声器。



6.12 增强树脂基复合材料

玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、棉布、绢以及化学纤维增强的环氧树脂或酚醛树脂基复合材料具有强度高的特点。它们与蜂窝材料或聚合物泡沫材料复合构成三明治结构振膜，该类振膜的密度小、刚性高、比弹性率大，阻尼性能可随芯层的组成和结构不同进行调节。为保证振膜的各向同性，国外已开发出一种三维编织物，用它增强的环氧树脂复合材料制作的振膜，强度均匀、比弹性率高，特别适用于高性能扬声器和散布式扬声器。日本JVC公司在碳纤维增强的环氧层压板之间加入环氧树脂发泡层，由于发泡层的加入，使振膜重量减轻10%，厚度则增加3倍，而弯曲刚性与振膜厚度的3次方成正比，因此，该振膜密度小、刚性高、阻尼性能高、失真小，适用于低音扬声器。

声功能高分子材料目前正处于发展的起步阶段。根据高分子材料品种多，性能可调节性大的特点，使它具有优越的发展基础。特别是材料制备新工艺的出现，将进一步推动声功能高分子材料的发展。

编写：关　键（四川大学）

第 8 章　高分子吸附剂和吸水性聚合物

1　概述

吸附（adsorption），是指液体或气体中的某些分子通过各种相互作用在固体材料表面上的结合，利用吸附现象实现某些物质的分离，称为吸附性分离（adsorptive seperation）。

吸附性高分子材料又称高分子吸附剂或高分子树脂，是功能高分子材料的一个重要分支。它是利用功能高分子材料与被吸附物质之间的各种相互作用，使其发生暂时或永久性结合，进而发生各种功效的材料。

吸附过程实际涉及分离和富集两个方面，被吸附的物质或分子（称为吸附质，adsorbate）从原先所在的一相中被分离出来，在另一相（吸附相，adsorbent）的表面堆积或富集。吸附与吸收是完全不同的两个概念，后者是指物质从原来的一相转移到另一相中，并非富集在表面，而是进入到第二相中形成了“溶液”。

1.1　吸附剂分类

（1）吸附分离材料

根据吸附机理，吸附分离材料可分为化学吸附剂、物理吸附剂和亲和吸附剂。

化学吸附剂包括离子交换剂、高分子试剂（催化剂）和螯合剂。高分子离子交换剂又分为阳离子交换剂、阴离子交换剂以及两性离了交换剂，其结构上主要包括两个部分：一部分称为骨架，即具有立体网状结构的高分子结构，化学性质稳定；另一部分是连接在骨架上可被交换的活性基团（交换基），对离子交换剂的交换性质起着决定性作用。螯合剂属于特殊的离子交换剂，能吸附金属离子，可以形成离子键和若干配位键。高分子试剂通过共价键与反应产物相结合，在反应产物经历进一步反应之后，通过温和的条件将产物从高分子载体上解脱释放出来。高分子试剂与高分子催化剂的特点是用简单的过滤方法就可以使反应中间体或产物与反应溶液体系分离。

物理吸附剂是传统意义上的吸附剂，是利用物质间非化学吸附或亲和吸附的弱相互作用力的一类吸附剂。硅胶、分子筛、玻璃微球、交联聚苯乙烯以及交联聚丙烯酸酯等都属于这一类吸附剂。

亲和吸附剂是利用生物亲和原理设计合成的，对物质的吸附呈现专一性或高选择性。这种吸附专一性或分子识别性能包括抗原-抗体、配体-受体、酶-底物、互补 DNA 链等的特异性相互作用。将这些能互相识别的主体分子或客体分子固定在高分子载体上，就形成了亲合吸附剂，能专一性地结合体分子或主体分子。在生化物质分离、临床检测、血液净化治疗等方面具有重要用途。由于抗原、抗体、酶等均为生物大分子，固定化过程中极易失活，而且成本极高。因此人们将涉及识别部位的某一片段或其中若干基团共价结合在高分子载体上，合成出仍然具有较高选择性但成本相对较低的吸附剂，即仿生吸附剂。

此外，对吸附分离材料，还可以按其化学结构和材料形态等进行分类。按化学结构分类，可以分成无机吸附剂、有机吸附剂（高分子吸附剂）和炭质吸附剂三大类。从形态上还可以分为无定形、球形和纤维状三类。

（2）高分子吸附剂

根据吸附性高分子材料的性质和用途，一般可以分成以下几类。

1）非离子型高分子吸附剂　这种树脂中不含有特殊的离子和可以离解的官能团，吸附主要依靠分子间的范德华力、氢键和偶极-偶极相互作用。非离子型树脂对非极性和弱极性有机化合物具有特殊吸附作用，在分析学和环境保护领域应用中主要用于吸附分离处在气相和液相（主要是水相）中的有机分子。

2）离子型交换吸附树脂　这种高分子材料的骨架中含有某些酸性或者碱性基团，在溶液中解离后分别具有与阳离子或者阴离子相互以静电引力生成盐而结合的趋势。这种材料中最常见的是各种离子交换树脂，它们被大量用于各种阴离子和阳离子的富集和分离，也被用于水的去离子和纯净水的制备过程。

3）高分子螯合剂　这种高分子材料的骨架上带有配位原子或者配位基团，能够对特定金属离子进行络合反应，两者间生成配位键而结合，因此对多种过渡金属离子有吸附和富集作用，多用于水相中各种金属离子的吸附和分离。

4）吸水性的高分子吸附剂　这种高分子材料具有亲水性网状分子结构，并可以被水溶胀几百倍甚至上千倍，因此具有较大吸收和保持水分的能力。这种材料被广泛用于农业的土壤保湿和作为生理卫生用品等。

非离子型高分子吸附剂根据其极性可以分为非极性、中极性、强极性三大类。

非极性吸附剂主要通过范德华力从水溶液中吸附具有一定疏水性的物质，这类吸附树脂电荷分布均匀，在分子水平上不存在正负电荷相对集中的极性基团。工业生产应用的非极性吸附剂均是交联聚苯乙烯大孔树脂，只是由于孔径和比表面积不同，从而对吸附质的分子大小呈现不同的选择性。

中极性吸附剂从水中吸附物质，除范德华力之外，也有氢键的作用。此类树脂内存在像酯基一类的极性基团，如 $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R$。常见中极性吸附剂有交联聚丙烯酸甲酯、交联聚甲基丙烯酸甲酯，以及其与丙烯酸的共聚物。

强极性吸附剂主要是通过氢键与偶极-偶极相互作用对吸附质进行吸附，有些也被称为氢键吸附剂。此类吸附树脂具有极性大于酯基的酰胺、亚砜、腈等基团，甚至具有极性更强的极性基团，如吡啶基、氨基等。强极性吸附剂包括亚砜类、聚丙烯酰胺类等等。

表 6.8-1 列出了一些有代表性的吸附树脂，这些吸附树脂是按照基团极性来分类的。但根据基团极性大小对高分子吸附剂分类有时不是很严格，例如，含有少量中极性基团的交联聚苯乙烯的吸附剂是属于介于非极性与中极性吸附剂之间的弱极性吸附剂，这类吸附剂的最大优点是在保持非极性吸附剂特征的同时改善了表面可润湿性，使吸附质从水相到固体相的传质阻力减小。

表 6.8-1　高分子吸附剂分类及结构特征

分类	牌号	结构特征（含有基团）
非极性	Aamberlite XAD-1，XAD-2，XAD-3，XAD-4，XAD-5	交联聚苯乙烯大孔树脂
	D14，D16，D3520，D4006，D4020	交联聚苯乙烯大孔树脂
	H103，H-107	低交联聚苯乙烯后交联
中极性	Amberlite XAD-6，XAD-7，XAD-8	交联聚丙烯酸酯或其共聚物
	AB-8	



续表 6.8-1

分类	牌号	结构特征（含有基团）
强极性	Amberlite XAD-9 Amberlite XAD-10 Amberlite XAD-11 ADS-15，ADS-16，ADS-17 S-8，S-038	亚砜 聚丙烯酰胺类 氧化氮类 脲醛树脂 复合功能基团

也有人将吸附分离高分子材料简单地分为两大类：传统高分子吸附剂和新型高分子吸附剂。前者包括非离子高分子吸附剂、离子型高分子吸附剂和螯合剂，后者包括亲和吸附与免疫吸附。

(3) 复合吸附分离材料

不同类型吸附分离材料具有各自的优缺点，为了做到优势互补，可将不同类型的材料复合在一起，发展出新型吸附分离材料。硅胶、分子筛、玻璃微球等无机材料具有高强度、高硬度的优点，而高分子吸附分离材料具有功能基变化多、吸附容量高的优点，将高分子材料通过接枝聚合或涂覆而负载在无机载体上，构成一类复合型吸附分离材料，适用于混合物质的色谱分离。高分子膜材料主要是通过孔径大小对不同分子量的物质进行分离的，而吸附分离功能高分子材料是通过吸附位点实现选择分离的，将二者结合起来，在球形大孔树脂的表面包膜，可以得到具有分子量和化合物类型双重选择性的吸附分离材料。这类材料最早发展起始于血液净化材料，对多孔吸附剂用白蛋白或火棉胶包膜是为了防止炭质吸附剂的颗粒脱落和改善血液相容性。研究发现，包膜之后还可以改善吸附选择性。南开大学柯炳林等发展了这一技术，专门设计合成了吸附剂/膜复合材料。吸附性细纤维材料堆积密度小，单位质量的吸附量较大，而球形吸附树脂操作使用方便。

1.2　形态结构与吸附性能之间的关系

吸附是吸附剂表面与吸附质之间的相互作用，不同的吸附剂与对应的吸附质具有选择性吸附能力，而这种特异性的吸附能力与高分子吸附剂的形态和结构有密切的关系。

一般而言，吸附分离高分子材料包括：微孔型、大孔和大网络型、米花型，以及交联网状树脂。在使用时均需具有较大的比表面积。

从影响吸附能力的角度，可以将高分子吸附剂的结构分为以下三个层次。

1.2.1　聚合物的化学组成

聚合物的化学组成是最基本的因素，包括元素和官能团的影响。

1）基本元素的影响　一般而言，作为吸附分离高分子材料，聚合物主链以 C—C 键为宜：若侧链上含有配位原子，如 O、N、S、P 等，聚合物可能具备潜在的络合能力，可能作为高分子螯合剂。

2）官能团的影响　在聚合物中，官能团主要是作为侧基被引入。官能团在很大程度上能决定高分子吸附剂的选择性。如果聚合物链上连接强酸基团，离解后的高分子酸根能够与阳离子结合成盐，具有阳离子交换和吸附能力；若聚合物主链连接季铵基团，则可以与阴离子结合，具有阴离子交换能力。对离子型交换树脂而言，不同离子型基团与各种离子的结合能力与稳定性不同，因此各种离子型树脂便呈现选择性吸附和交换能力。对非离子型交换树脂而言，官能团的作用同样非常重要：在分子中引入极性基团也会使高分子吸附剂的吸附性能和选择性特征发生明显改变。例如：非极性的吸附树脂适合于从极性溶剂（如水中）吸附非极性有机物；当引入极性基团使其成为中等极性或强极性的高分子吸附剂时，对极性较强的有机化合物也有一定的吸附能力，适合于从非极性有机溶剂中吸附不同极性的物质。

1.2.2　链结构和超分子结构

高分子吸附剂很大程度上取决于聚合物链结构和超分子结构。聚合物链结构包括主链、支链的结构与交联度等。影响吸附剂性能的超分子结构包括分子间作用力、结晶度和取向度等。而支链的结构与数目又直接影响分子间作用力、结晶和取向等。聚合物的链结构和超分子结构对吸附高分子材料的溶解和溶胀能力有显著影响。而溶解和溶胀性能对高分子吸附剂的吸附量和选择性有重大影响。

1.2.3　吸附树脂的宏观结构

高分子吸附剂的宏观结构对吸附剂的机械强度、吸附量和吸附速度等性能有直接影响。对于吸附剂而言，表面性能是其最重要的指标。由于吸附过程发生在吸附剂表面，比表面积的大小往往与吸附量成正比。因此，在不影响材料的强度等其他方面指标的前提下，增加比表面积具有重要意义。通常情况下，比表面积的增加是通过制成多孔的形状，增加了其内表面积来实现的。

所谓吸附剂的内表面，实际上必须通过各种孔道与外部连接，即整体上形成了一个所谓的“开孔”结构，而且连接孔道的最小直径应该允许被吸附物质通过。若内部的表面形成闭合的孔结构，则为无效表面。因此，对高分子吸附剂而言，孔隙率、孔径分布和比表面积等是影响吸附指标与吸附量的最重要的宏观结构指标。这些宏观结构指标对吸附过程主要产生两方面的影响：一是热力学方面的影响，主要是吸附高分子材料的有效吸附面积和表面性质，影响其吸附量、选择性和稳定性；另一方面是动力学影响因素，包括孔径大小、孔深度、孔径分布和树脂外观等，主要影响被吸附物质的扩散过程和吸附速度。孔径大小决定被吸附物质的范围和吸附速度，孔径分布直接影响选择性高低。增大孔隙率有助于提高比表面积，但会相应削弱树脂强度。

吸附分离高分子材料制品外观形状多做成球状，以利于在保证强度的前提下，最大限度地增加其孔隙率。此外，还有利于填充、清洗、回收、活化等处理过程。

1.3　影响高分子吸附剂的外界因素

1.3.1　温度

由于大多数物质在高温下分子活动性增强，因此，温度高时，不利于吸附；而低温条件下吸附剂的吸附能力增强，吸附量增大。也就是说，吸附剂的吸附量和吸附能力与温度高低成反比。故在实践中人们常在低温或常温下完成吸附过程，最大限度地发挥吸附剂的作用，而在适当升高温度的条件下使吸附剂上被吸附物质脱除，从而使高分子吸附剂再生。

当然，不同的吸附物质对温度的敏感程度是不同的。这与吸附机理等因素有关。一般纯吸附作用受温度影响较大，而离子交换和配位络合起主要作用的吸附过程受温度影响相对较小。

1.3.2　周围介质

除被吸附物质之外，吸附剂周围还存在大量不应被吸附的物质。主要是一些液体和气体介质。被吸附物质和介质与吸附剂之间往往存在着竞争吸附关系。当介质与吸附剂作用强时，将导致被吸附物质发生脱吸附现象。

根据介质与吸附剂相互作用的强度大小来分类，可以将介质分为三类：一类是介质与吸附剂作用强烈，吸附作用力远远大于被吸附物质与吸附剂之间的作用力，此时，吸附剂的活性表面几乎全被介质占据，被吸附物质几乎完全被脱除。这类介质只能做为脱吸附剂。第二类是介质与吸附剂的作用力和被吸附物质与吸附剂的作用力处在同一数量级时，介质将与被吸附物质发生竞争性吸附，造成不完全吸附。这类介质的存在虽然不利于吸附，但可用来提高吸附过程的选择性，以排除某些干扰。第三类情况是介质与吸附剂作用很小，远远小于吸附剂与被吸附物质的作用力。此时介质的存在基本不影响吸附过程，仅仅起分散作用，这是理想的吸附介质。

同时，周围介质对吸附物质本身也有一定影响。这些影响主要来源于介质与被吸附物质之间的物理和化学作用。

1.3.3 pH 值

溶液的 pH 值往往会影响吸附剂或吸附质的吸附量。对蛋白质或酶等两性物质，一般在其等电点附近吸附量最大。而有机酸在酸性条件下，胺类物质在碱性条件下易被非极性吸附剂所吸附。

1.3.4 其他影响因素

其他影响吸附过程的环境因素还包括流动相的流速、溶液黏度和被吸附物质扩散系数等动力学因素。相对而言，吸附过程是一个慢速过程，流速过快不利于吸附。而溶液的黏度主要影响被吸附物质的扩散速率，表面张力主要影响吸附剂的润滑性能，这些都会对吸附过程产生影响。

1.4 高分子吸附剂的吸附选择性

高分子吸附剂的品种很多，对不同物质的选择性也有差别。通常存在以下规律：①水溶性小的有机化合物易被吸附，而且在水中的溶解度越小越易被吸附；②无机化合物酸、碱、盐不能被非极性高分子吸附剂吸附；③易溶于有机溶剂、难溶于水的有机物一般不能被高分子吸附剂从有机溶剂中吸附，例如，溶于水中的苯酚可被吸收，但将苯酚溶于乙醇或丙酮中就不能被吸附，只有当苯酚的浓度很大时才可能有少量苯酚被吸附；④当吸附树脂与有机物能形成氢键时，可增加吸附量和吸附选择性，并且还可以从非极性溶剂中进行吸附。

实际上高分子吸附剂对许多有机物都有一定程度的吸附，但吸附大小有差别。利用吸附程度的差异（吸附选择性）可用于混合物的分离、纯化。例如，苯酚、对苯二酚、对硝基苯酚在苯乙烯/DVB 上的分配系数分别为 106.7，17.8 和 332.1，说明树脂对对硝基苯酚的吸附能力很强，而对对苯二酚的吸附能力较弱，这些化合物的混合物虽然不能用一次简单的吸附过程被完全分离，但可用色谱分离的方法进行分离。

2 吸附分离高分子材料的合成技术

2.1 成球技术

2.1.1 球形交联聚苯乙烯的合成

交联聚苯乙烯具有较高的力学强度和较好的热稳定性，是目前工业用大品种吸附分离高分子材料的主体。由于苯乙烯单体可以由石油化工和煤化工大量制备，成本较低。几乎 80% 以上的非离子型吸附用树脂的骨架是由聚苯乙烯树脂构成的。此外，大多数离子交换树脂也利用聚苯乙烯作为离子基团的载体。在聚合物骨架中苯环为化学性质比较活泼的部分，通过适当化学反应可以引入极性不同的基团，甚至离子型基团，从而改变吸附树脂的极性特征和离子状态，制成用途不同的吸附树脂，以适应不同的应用需求。而聚苯乙烯树脂的主要缺点在于机械强度不高、质硬且脆，抗冲击性和耐热性较差。

聚苯乙烯树脂的合成方法比较简单。苯乙烯单体可以通过热引发、光引发或其他引发剂引发下发生自由基聚合反应。影响交联聚苯乙烯微球强度、溶胀度等性能的主要因素在于交联度及交联的均匀性。在均匀交联的情况下，交联度越高，溶胀度越小，强度越大。二乙烯苯可以引起交联反应，由于二乙烯苯具有双乙烯基，可以使生成的共聚物链发生交联成为具有三维结构的网状大分子。调节二乙烯苯与苯乙烯的比例，可以得到不同交联度的聚合物。聚合方法不同，可以得到不同结构的吸附树脂。

目前已发展了多种聚合技术，合成不同粒径的球形交联聚苯乙烯。采用悬浮聚合技术，可以制备直径 0.007～2 mm 的球形交联聚苯乙烯，球体的直径和分散性可以通过调节分散剂的类型与加入量、搅拌速率、油相/水相比例、反应器及搅拌装置的结构进行控制，悬浮聚合常用的分散剂为明胶和聚乙烯醇。前者主要在实验室应用。而聚乙烯醇的分散性能取决于其分子量和醇解度。当聚乙烯醇分子量较高、醇解度较低或用量较大时，制备的聚合物微球粒径较小。工业用的交联聚苯乙烯微球的粒径一般为 0.15～0.84 mm（20～100 目），通常采用 0.5% 的聚乙烯醇（聚合度 1 000～2 000，醇解度 80%～90%）

然而，不同交联剂引起的交联均匀性各不相同。试验证明，以纯的 m－二乙烯苯为交联剂与苯乙烯聚合，交联均匀性较好。人们也曾尝试以二丙烯苯或长链二烯作为交联剂，如双甲基丙烯酸乙二醇酯作为交联剂与苯乙烯共聚，制备交联度比较均匀的聚合物。

目前已经有大量不同极性、不同用途的聚苯乙烯型商品吸附剂出售，虽然使用的商品名称各不相同，但其结构和性能有很多相似之处。如表 6.8-2 所示：

表 6.8-2 国内外部分聚苯乙烯非极性吸附树脂的结构参数

商品名称		生产厂家	孔隙率/%	湿密度/g·mL^{-1}	比表面积/m^2·g^{-1}	平均孔径/nm	粒度/目
Amberlite	XAD－1	美国 Rohm & Haas	37	1.02	100	20.0	20～50
	XAD－2		42	1.02	330	9.0	20～50
	XAD－3			1.02	526	4.4	20～50
	XAD－4		51	1.02	750	5.0	20～50
	XAD－5		51		415	6.8	
Chromosrob	101	美国 John's Manville		0.3（干）	30～40	350	
	102			0.29	300～400	8.5	
	103			0.32	15～25	350	
	106						
Diaion	HP－10				501.3	30.0	0.46
	HP－20				718.0	46.0	1.16
	HP－30				570.0	25.0	0.87
	HP－40				740.7	25.0	0.6
	HP－50				589.8	90.0	0.8
Dulite	S－861			1.02	600		0.3～1.2
	S－862			1.02	450		0.3～1.2



续表 6.8-2

商品名称		生产厂家	孔隙率/%	湿密度/g·mL^{-1}	比表面积/m^2·g^{-1}	平均孔径/nm	粒度/目
Porapak	P	美国 Waters AssociateIncR－T 加入极性单体共聚		0.28（干）	120	1 000	
	Q			0.25～0.35	600～800	7.5～40	
	R			0.33	547～780	7.6	
	S			0.35	536～470	7.6	
	N			0.39	437		
	T			0.44	306～450	9.1	
GDX	101	天津试剂二厂		0.28（干）	330		
	102			0.20	680		
	103			0.18	670		
	104			0.22	590		
	105			0.44	610		
	201			0.21	510		
	202			0.18	480		
	203			0.09	800		
有机载体	401	上海试剂一厂		0.32	300～400		
	402			0.27	400～500		
	403			0.21	300～500		
X－5		南开大学			550		
H－103					1 000		

2.1.2　含不同极性基团的取代烯烃单体的悬浮聚合（极性单体）

当烯烃单体含极性基团，如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、醋酸乙烯酯、丙烯酰胺等，其在水中有一定的溶解度，虽然仍然能够采用悬浮聚合技术合成相应的球形聚合物，但聚合条件与非极性苯乙烯的悬浮聚合有所不同。对于水溶性相对较小的单体，如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、醋酸乙烯酯，用通常的水包油体系的悬浮聚合制备树脂微球体，只是需要在水相中加入食盐或同时在有机相中加入非极性溶剂，以增大两相之间的极性差异，减少单体在水中的溶解度，尽量避免单体在水相或两相界面上的非成球聚合。此外，宜采用偶氮二异丁腈为引发剂，以降低聚合温度，抑制单体在水相中的溶解。这是因为，温度越高，单体在水相中的溶解度往往越大，在水中发生反应的可能性越大，降低聚合温度有利于限制这种可能性。有时，在水相中加入自由基捕捉剂，如亚甲基蓝等，进一步控制水相中聚合反应的进行，就可以得到粒径分布较为均匀、外观规整的球形树脂。

由交联聚丙烯酸甲酯、交联聚甲基丙烯酸甲酯、交联聚丙烯腈等，通过水解可以合成出含羧基官能团的弱阳离子交换树脂。由于这些单体的分子量远小于苯乙烯，因此相应的离子交换树脂的交换量大大提高，通常可达到 10 mmol/g 以上。但是，大多数弱酸性阳离子交换树脂在酸碱转换时体积变化很大，而且容易在树脂床中造成板结，最终导致树脂强度和试验寿命严重下降。造成这一现象的原因，在于交联结构的不均匀性。二乙烯苯作为交联剂成本较低，工业上生产弱酸性树脂多以其为交联剂。但由于二乙烯苯与含极性基团的单体相容性差，且二乙烯苯与主单体的聚合速率差异较大，二乙烯苯中各种成分的聚合速率也不相同，因此不可避免地将导致聚合的不均匀性。这种不均匀性使树脂中产生高度交联硬核。而大部分为低交联的高分子链，溶胀度大，在使用中容易缠结造成板结。为解决这一问题，人们试用了多种其他交联剂，如二甲基丙烯酸乙二醇酯、衣康酸二烯丙酯、甲基丙烯酸丙酯、*N*, *N*′－亚甲基双丙烯酰胺，三聚异氰酸三烯丙酯等，发现衣康酸－α－单烯丙酯、三聚异氰酸三烯丙酯和甲基丙烯酸丙酯作为交联剂，交联结构比较均匀，树脂使用强度明显提高。为降低成本，采用二乙烯苯与上述交联剂组成混合交联剂，也得到比较满意的结果。

2.2　致孔技术

成孔技术主要研究孔的形成及孔径大小、孔径分布、孔隙率的控制等。研究较多并被广泛采用的成孔技术包括惰性溶剂致孔、线形高分子致孔和后交联成孔三方面。

2.2.1　惰性溶剂致孔

在悬浮聚合体系的单体相中，加入不参与聚合反应、能与单体相容、沸点高于聚合温度的惰性溶剂，在聚合完成后，溶剂保留在聚合物微球体内。通过蒸馏（有机溶剂为水替代）、溶剂提取（惰性溶剂被其他溶剂替代）或冷冻干燥处理，可除去聚合物微球体内的惰性溶剂，得到大孔聚合物微球。从原理看，原来惰性溶剂占据的空间成为聚合物微球中的孔。但是，在后处理过程中，由于溶剂的改变，孔结构会发生显著变化。在未处理的含致孔剂的大孔聚合物微球体内，存在两种主要的相互作用：溶剂/高分子链之间的作用、高分子链之间的相互作用。当溶剂发生改变时，两种作用的相互关系也要发生改变。如果其中的溶剂由高分子的良溶剂向非良溶剂转变，则高分子链间的相互作用将得到加强，使链间微孔释放出来，最终形成的孔应大于致孔剂存在时的孔。同时，这种溶剂改变也使整个大孔聚合物微球体内敛作用加强，使孔的总体积缩小，一些大孔的孔径收缩，甚至塌陷，出现所谓的塌孔现象。反之，当其由不良溶剂改为良溶剂时，聚合物溶胀，孔体积增加，同时微孔增多。这种溶剂变换导致的大孔树脂孔结构变化不仅在制备时出现，在其表征和使用中也常遇到。

2.2.2　线形高分子致孔

在悬浮聚合的单体中加入线形高分子也可以合成大孔树脂。常用的线形高分子有聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯类等，可以溶解于聚合物单体中。在聚合过程中，线形高分子促进相分离的发生。随着聚合反应的进一步进行，作为线形高分子溶剂的单体逐渐减少并消失，使线性高分子卷曲成团。悬浮聚合反应完成后，采用溶剂抽提出聚合物微球

体内的线形高分子，得到孔径较大的大孔树脂。高分子致孔剂的用量与溶剂致孔剂一样，也存在一个与交联度有关的临界值，但形成大孔时的用量和交联度显著低于溶剂致孔剂。采用高分子致孔剂，合成的树脂具有特大孔，孔径可以达到10 mm以上，而比表面积较小。线形高分子可以与良溶剂或非良溶剂混合使用，可以通过增加小孔的比例提高比表面积。线形高分子的分子量对其致孔性能会有影响。研究表明，分子量较低的线形高分子在单体中的溶解度大，故引起相分离的作用小于高分子量的组分，形成特大孔的能力也较弱。当线形聚苯乙烯用于苯乙烯/二乙烯苯悬浮共聚体时，相对分子质量大于5万的高分子致孔剂致孔作用比较稳定。

2.2.3 后交联成孔

直接由悬浮聚合制备大孔树脂，其交联不均匀，造成树脂机械强度欠佳和孔结构的多分散性。发展交联均匀、孔结构均一的大孔树脂长期以来成为人们追求的目标。在交联聚苯乙烯树脂氯甲基化时，发现伴随有一定程度的自交联，而且这种自交联使树脂的机械强度提高，溶胀性能改善。由此后交联成孔技术发展起来。以线形聚苯乙烯或低交联（1%以下）聚苯乙烯微球体为原料，采用 Fridel - Crafts 反应进行交联成孔，所用的催化剂有氯化铁、氯化锌等，溶剂通常采用二氯乙烷、卤代芳烃、硝基苯及其混合物等。使用的交联剂中两个反应基团之间的间隔臂可以很短，如一氯二甲醚等，也可以较长，如4,4′－二氯甲基联苯等。由于交联点均匀分布于高分子链上较远的位置，形成大网均孔结构，故这类树脂称为大网均孔树脂。大网均孔树脂的比表面积可以高达1 000 m^2/g以上，是其他成孔方法难以企及的。

利用后交联成孔技术可制备非极性高分子吸附剂，也可以合成弱极性和中极性吸附树脂。还可以制备多种亲水性大孔吸附分离高分子材料。

2.3 中极性高分子吸附剂的合成

中极性吸附树脂的合成可以采用两种方法：①采用中极性单体与工业二乙烯苯悬浮共聚（图6.8-1），可以方便地合成一系列中等极性的交联度约为40%的大孔树脂；②由交联聚苯乙烯通过功能基化可以合成多种类型的吸附分离功能高分子材料（图6.8-2）。这种方法生产的树脂制备成本较高。

表6.8-3列出了两种方法制备的中极性吸附树脂对绞股蓝皂苷的吸附数据。表中数据说明，含有中等极性基团的树脂（5a、6a、3、5、7）的吸附量较大。由于树脂对皂苷类物质的吸附是通过疏水作用进行的，极性太大的树脂（6）对皂苷的疏水吸附作用力最弱，极性较强的树脂（3a、4a、7a）吸附量较小，而极性太小的树脂（1和4）在含水溶液中溶胀较少，都不利于对皂苷的吸附。

工业二乙烯苯　悬浮聚合

图6.8-1 中极性高交联大孔树脂的合成

1a：R = —CH_3，R′ = —$COOCH_3$，R″ = —H　2a：R = R″ = —H，R′ = —$COOCH_3$

3a：R = —H，R′ = R″ = —$COOCH_3$　4a：R = R″ = —H，R′ = —CN

5a：R = R″ = —H，R′ = —CH_2OAc　6a：R = R′ = —H，R′ = —$COOCH_3$

7a：R = R′ = —H，R′ = *N*-乙烯基吡咯烷酮

图6.8-2 交联聚苯乙烯树脂的功能基化反应

a：$MeOCH_2Cl/ZnCl_2$　b：PhOH/DMF/NaOH　c：*p*-HOC_6H_4OH/DMF/NaOH

d：*p*-HOC_6H_4COMe/DMF/NaOH　e：$PhCH_2OH$/KOH　f：MeOH/KOH　g：KOH/DMF

h：邻苯二甲酰亚胺/DMF/KOH　i：N_2H_4/EtOH　j：$MeCOCl/AlCl_3PhNO_2$

表 6.8-3　中极性吸附树脂对绞股蓝皂苷的吸附量

悬浮共聚				交联聚苯乙烯功能基化			
编号	树脂中的极性单体	基团含量 /mmol·g⁻¹	吸附量① /mg·g⁻¹	编号	极性基团	基团含量 /mmol·g⁻¹	吸附量① /mg·g⁻¹
1a	甲基丙烯酸甲酯	1.435	216.9	1	$—CH_2OC_6H_5$	2.93	142
2a	丙烯酸甲酯	1.669	206.5	2	$—CH_2OC_6H_4OH-p$	1.23	156
3a	马来酸二甲酯	0.997	145.7	3	$—CH_2OC_6H_4COMe-p$	0.56	202
4a	丙烯腈	3.337	197.8	4	$—CH_2OMe$	2.78	123
5a	乙酸烯丙酯	1.435	273.3	5	$—CH_2OH$	2.70	195
6a	乙烯基甲酮	2.050	253.0	6	$—CH_2NH_2$	4.77	1.2
7a	N-乙烯吡咯烷酮	1.063	115.6	7	—COMe	2.59	172

①　吸附实验树脂用量 0.25～0.308 mg/g，绞股蓝皂苷溶液（甲醇/水 = 50/50，体积比）用量为 30 mL，起始浓度 4.41 mg/mL，吸附时间 24 h。

2.4　极性高分子吸附剂的合成

极性吸附树脂依极性基团的不同可由多种方法合成。

1) 含氰基的吸附树脂　可由悬浮聚合法合成。如将 DVB 与丙烯腈共聚，得到含氰基的树脂。

2) 含砜基的吸附树脂　用低交联度聚苯乙烯，以二氯亚砜为后交联剂，在无水三氯化铝催化下于 80℃ 下反应 15 h，制得含砜基的吸附树脂，比表面积在 136 m^2/g 以上。

3) 含酰氨基的吸附树脂　将含氰基的吸附树脂用乙二胺胺解，或将含仲氨基的交联大孔聚苯乙烯用乙酸酐酰化，都可得到含酰氨基的吸附树脂。

4) 含氨基的强极性吸附树脂　像阴离子交换树脂的合成一样，将大孔吸附树脂与氯甲醚反应，引入氯甲基 $—CH_2Cl$，再用不同的胺胺化，便可得到不同氨基的吸附树脂。这类树脂的氨基含量必须适当控制，否则会因氨基含量过高而使其比表面积大幅度下降。

3　离子型吸附树脂

离子型吸附树脂是一种在聚合物骨架上含有离子交换基团的功能高分子材料。在作为吸附剂使用时，骨架上所带离子基团可以与不同反离子通过静电引力发生作用。当环境中存在其他与离子交换基团作用更强的离子时，由于竞争性吸附，原来与之配对的反离子将被新离子取代。反离子与离子交换基团结合的过程称为吸附过程，原被吸附的离子被其他离子所取代的过程称为脱附过程。吸附与脱附反应的实质是环境中存在的反离子与固化在高分子骨架上离子相互作用，特别是与原配对离子之间相互竞争吸附的结果，因此这一类树脂通常称为离子交换树脂。

离子型吸附树脂的结构主要包括两部分，一部分为高分子骨架，高分子骨架的作用是担载离子交换基团和为离子交换过程提供必要的动力学条件。制备离子型吸附树脂的原料非常广泛，常用的聚合物骨架包括聚苯乙烯、聚丙烯酸衍生物、酚醛树脂/环氧树脂、聚乙烯基吡啶类、脲醛树脂和聚氯乙烯等。为了保证树脂在使用时不被溶解，这些骨架多数情况下需要经过一定程度的交联。按照离子吸附树脂在工作时的形态，可以将其分成凝胶型和大孔型两种。前者是在溶胀状态下使用，需要使用一定的溶胀剂，或者吸附介质本身对树脂有溶胀作用。后者因为树脂本身具有多孔型结构，可以在非溶胀状态下使用。结构的另外一部分为离子交换基团，通常为在介质中具有一定离解常数的酸性或碱性基团，离子交换基团的性质决定了离子交换能力和吸附选择性。根据聚合物骨架上所带离子交换基团的性质不同，可以将其分成强酸型、弱酸型、强碱型、弱碱型、酸碱两性和氧化还原型六种。另外一种分类方法是根据树脂所交换离子的荷电特征分成阳离子型交换树脂和阴离子型交换树脂。

离子型吸附树脂的主要功能是对相应的离子进行离子交换，交换次序依赖于离子交换基团对被交换离子的亲和能力差异。这些差异往往取决于多种因素，其中最重要的是离子半径、价态、软硬度、化学组成和立体结构。与高分子螯合剂不同，离子型吸附树脂不仅可以吸附各种阳离子，带有阴离子交换基团的吸附剂也可以吸附各种阴离子。离子交换树脂多用于水和其他溶剂的脱离子净化、各种盐的离子交换反应、离子交换色谱中多离子混合体分离测定等。除此之外，离子交换树脂还具有一定非离子选择吸附能力和酸碱催化能力。对于纯粹离子交换过程，前一现象被称为树脂污染，但是用于环境保护的三废处理有积极作用。后一现象常用于有机化学反应，在工农业生产中有广泛应用。

一般来说，根据使用目的和使用条件不同对离子型吸附树脂有不同的具体要求。在多数情况下要求离子型吸附树脂应该满足以下基本要求。

1) 良好的耐溶剂性质　离子交换树脂在使用时需要接触各种各样的溶剂体系，因此需要保证在使用条件下不溶解、不流失，通过适当交联剂交联可以满足要求。

2) 良好的稳定性　为了保持较长的使用寿命，树脂应具有较好的物理和化学稳定性。同时，离子交换树脂经常作为分离分析材料，为了不干扰分离分析结果，树脂不与使用体系发生化学反应是必要的。

3) 良好的力学性能　由于离子交换过程经常在高压下和动态条件下使用（如离子交换色谱），为了保证树脂具有一定使用寿命，要求树脂在使用压力下，不碎、不裂、不变形。

4) 具有一定的离子交换容量　使用尽可能少的材料，完成尽可能多的任务是人们追求的理想目标，为此，在树脂内应含有尽可能多的有效交换点和尽可能大的有效表面积。

5) 对特定离子应具有选择性吸附能力　分离各种离子是离子交换树脂的主要任务之一，为了保证较好的分离结果，使用的离子交换树脂对被分离离子应该具有明显区分作用。

6) 具有较大的比表面积、适宜的孔径和孔隙率　为了提高交换容量和交换速率，具有尽可能大的比表面积和合适的孔径是非常重要的；这些条件能够使树脂具有较好的动力学性质。

关于离子交换树脂的合成方法、物理化学性质及在各方面的应用，在第 2 章已有详细说明，在此不再一一赘述。

4　高分子螯合剂

4.1　分类

高分子螯合剂通常也称为螯合树脂，是一类重要的功能高分子。其特征为高分子骨架上连接有螯合官能团，对多种金属离子具有选择性螯合作用，可用于各种金属离子的浓缩和富集。可广泛用于治理污染、环境保护和工业生产。

目前作为吸附剂使用的高分子螯合剂主要分成两类，其中主要是合成形高分子螯合树脂，但同时也存在多种天然高



分子螯合剂，如纤维素、海藻酸、甲壳素等。从结构上分，合成高分子螯合剂也可分成两大类：一类是螯合基团作为侧基连接于高分子骨架，另一类的螯合基团处于高分子主链上。两者功能是不同的。

高分子螯合剂的制备主要有两种合成路线。一是首先制备含螯合基团的单体，再通过均聚、共聚、缩聚等聚合方法制备。另一种方法是利用接枝等方法将螯合基团引入天然或合成高分子骨架。两种制备方法各有所长，均获得了广泛应用。螯合基团是一类含有多个配位原子的功能基团，目前最常见的配位原子是具有给电子性质的第Ⅴ到第Ⅶ族元素，主要为 O、N、1S、P、As、Se 等。

高分子螯合剂种类繁多，配位原子只是形成螯合物的条件之一，能否作为高分子螯合剂还需要其他结构条件作保证。

4.1.1 氧为配位原子的高分子螯合剂

氧是最常见的配位原子，有六个外层电子，在通常情况下以两个外层电子和其他原子成键，另外四个构成两对孤对电子，可以形成配位键。氧原子存在于多种类型的配位基团内，以氧为配位原子的高分子螯合树脂主要有以下几类。

1）醇类螯合树脂　醇类高分子螯合树脂最常见的为聚乙烯醇，其结构为在饱和链上间隔连接羟基作为配位基。由于高分子骨架的柔性和自由旋转特性，骨架上的配位原子空间适应型比较强，能与 Cu^{2+}、Ni^{+}、Co^{3+}、Co^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Ti^{3+}、Zn^{2+} 等离子形成高分子螯合物，其中二价铜的螯合物最稳定。

由于聚乙烯醇对一价铜离子的络合作用较弱，当采用还原反应将二价铜离子还原成一价离子时，高分子螯合物释放出一价铜离子，体积重新膨胀。因此，可以利用此氧化还原反应控制化学能与机械能的直接转换，可以用在人工肌肉上。

2）β－二酮螯合树脂　β－二酮结构是重要的络合基团，其中配位原子之间有三个碳原子间隔，因此形成络合物时能形成六元环结构，环内张力较小，形成的螯合物比较稳定。β－二酮结构可以存在于高分子骨架的主链或侧链上，侧链上最常见的结构为乙酰乙酸酯，由于 α－H 的活泼性，可以发生烯醇化。这类高分子螯合剂树脂可以由甲基丙烯酰丙酮单体聚合而成，也可以与苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯共聚生成共聚螯合树脂。

该螯合树脂可以与二价铜离子络合，除了用于铜离子的吸附富集之外，生成的络合物还可以作为催化剂催化过氧化氢分解反应，其催化活性高于小分子乙酰丙酮螯合树脂。

3）酚类螯合树脂　苯环上的酚羟基具有配位作用，其孤对电子与苯环共轭，形成的络合物也比较稳定。可以由 4－乙酰氧苯乙烯共聚物水解得到对羟基聚苯乙烯树脂，也可以由聚氯乙烯为原料与苯酚反应，直接在聚苯乙烯树脂中引入酚羟基。这类树脂对二价镍离子和二价铜离子具有选择性吸附作用。

含有羧基的酚类树脂在贵金属离子的分离和多种维生素、抗生素的选择性吸附方面具有意义。

4）羧酸型螯合树脂　羧基中的羟基和羰基上均有氧原子。含羧基的高分子螯合树脂最常见的有聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸和聚顺丁烯二酸等。羧基配位体有时需要与其他配位体协同作用才能生成稳定的螯合物，因此常采用与带有其他配位基团的单体共聚的方法制备，例如顺丁二烯与噻吩共聚，甲基丙烯酸与呋喃共聚。研究结果表明，聚合物的立体结构对离子络合的选择性有一定影响，间同立构的聚甲基丙烯酸对二价镁离子有较强结合力，而全同聚甲基丙烯酸与二价铜离子有较强结合力。

5）冠醚型螯合树脂　冠醚型螯合树脂的配位原子均匀分布在大环状化合物内，其最显著的特征为可以络合碱金属和碱土金属离子，而这些离子往往是难以被其他络合剂络合的。经过高分子化后的冠醚型螯合树脂在应用方面具有许多小分子冠醚所不具备的特征，其中最显著的特征是作为固相吸附剂富集碱金属离子。高分子冠醚的制备一般是通过接枝反应对已有的高分子进行功能化。

高分子化的冠醚除了作为普通吸附材料用于某些金属离子的富集与分离过程之外，还可以在其他一些方面得以应用。例如，可以作为电极表面修饰材料，利用其选择性络合作用用于制作离子选择性电极；也可以作为液相色谱分析用固定相，分离碱金属和碱土金属；还可以作为金属离子富集吸附材料，用于测定痕量金属离子或环境净化方面。

3.1.2 氮为配位原子的高分子螯合剂

氮原子在螯合树脂中的重要性仅次于氧原子。其外层有 5 个电子，通常情况下其中三个与其他原子成键，另外两个构成一对孤对电子作为配位电子。配位原子为氮的高分子螯合剂种类繁多，主要有以下几类。

1）含氨基的高分子螯合剂　配位原子以氨基形式出现的聚合物是一类重要的高分子螯合剂，包括脂肪胺和芳香胺。带有聚乙烯骨架的脂肪胺可以由乙酰氨基乙烯通过聚合、水解等反应过程制备，也可以通过采用苯二甲酰保护氨基，然后与其他单体进行共聚反应，得到的酯型树脂水解释放出氨基。

由于其饱和碳链柔软性好，脂肪胺型螯合树脂在空间取向和占位方面具有优势，适于多种金属离子的吸附和富集，但对碱金属和碱土金属离子几乎没有络合能力。

芳香胺型高分子螯合剂可以通过对苯乙烯的格氏反应制备，然后与 N,N'－二甲氨基正丁基醚反应，得到芳香氨基。

2）氨基酸和氨基多酸类高分子螯合剂　在高分子螯合剂中氮配位原子如果以氨基酸或氨基多酸结构出现，这种高分子螯合剂属于氨基酸型，这类螯合剂中有时羧基中的氧原子也参与配位。这类螯合树脂的制备多通过氨基酸的高分子化过程，例如含有苯环的氨基酸可以与甲醛进行缩合反应。

3）高分子偶氮化合物　含有偶氮基的化合物结构中的氮原子具有较强的配位能力和鲜明的颜色，经过高分子化后也是一类重要的螯合树脂。其制备方法可以通过对聚苯乙烯中苯环的硝化反应引入硝基，然后经还原反应还原为芳香氨基。其芳香氨基经重氮化后再与含有偶氮基团的酸性混合物反应引入偶氮基团。

4）含有氮杂环结构的高分子螯合剂　当氮原子出现在杂环上时也表现出较强的配位能力。根据氮原子所在杂环的大小，大体上可以分为五元杂环、六元杂环和大环型杂环。五元含氮杂环包括含有一个杂原子的吡咯、卟啉、吡咯酮等，含有一个以上氮原子的咪唑、吡唑、三唑、苯并咪唑和嘌呤等。六元含氮杂环主要为含有吡啶、咯嗪等结构的杂环化合物。常见的大环型含氮杂环有考啉环和卟啉环。含有这些结构的螯合树脂，其合成方法主要通过在杂环化合物中引入端基双键、吡咯或环氧基等可聚合基团，然后再通过均聚或共聚高分子化。

4.1.3 硫为配位原子的高分子螯合剂

硫原子具有与氧原子相同的外层电子结构，也具有配位功能。最常见的含硫原子的化学结构为硫醇和硫醚。聚乙烯硫醇和对巯甲基聚苯乙烯具有定量吸附二价汞离子的能力。

4.2 用途

高分子螯合剂以其高选择性和稳定性在痕量分析方面具有独特作用。亚氨基二乙酸螯合树脂（Dowex A1 chelex100, 401）使用较广泛。在高浓度盐溶液或海水中，pH 值为 5.0～7.5 可定量吸附很多痕量元素，而 pH 值为 9.0 时 Bi、Mn、In



和稀土元素才被吸附完全，用少量硝酸洗脱，AAS 直接进行测定。在中性介质中 401 型螯合树脂能定量富集铅和镉。

高分子螯合剂可用于贵金属的分离富集。其合成与应用具有广泛前景。酰胺－膦酸酯树脂、含烷基吡啶基聚苯乙烯树脂、大孔咪唑螯合树脂和含聚硫醚主链的多乙烯多胺型树脂，对 Au、Ag、Pt、Pd 的吸附性能较强。AP 树脂能吸附 Au 等贵金属，已用于湖水、海水中 Au 的富集。3926－Ⅱ螯合树脂对贵金属 Au、Pt、Pd、Ir、Os 和 Ru 有高的选择吸附性。NK8310 树脂可吸附富集铜矿中的 Au，使其与大量铜铁分离。

螯合树脂还可用于某些稀有金属的分离。例如用 EDTA 大孔螯合树脂（D401）用于钨中微量钼的分离，PAR 螯合树脂用于铀矿、废水中 UO_2^{2+} 的分离，大孔膦酸树脂可用于 In^{3+}、Ga^{3+} 的分离。地质样品中痕量硼的富集可用 D546 硼特效树脂和 XE－243 树脂吸附解决这一问题。

5　免疫吸附剂

吸附选择性是利用吸附分离材料实现物质分离的基础。传统的吸附分离功能高分子材料中，离子交换树脂和螯合树脂主要靠其含有的基团，且其在空间上的分布是无规的，对离子的吸附选择性依赖于基团与离子之间的亲和力强弱差别；而吸附树脂主要通过物理吸附作用从水中吸附物质，其选择性在于吸附质之间疏水性的差异。对于大孔树脂，孔结构对提高吸附选择性具有一定的贡献。虽然用这些材料通过色谱方法能够实现复杂体系中物质的分离，但对于特定的物质往往缺乏专一性。近年来，吸附分离材料的主要进展之一，是设计合成具有专一吸附作用或高度选择性的吸附材料。利用生物亲和原理设计的免疫吸附剂和利用仿生原理设计合成的仿生吸附剂，是其典型的代表。

5.1　免疫吸附剂

由于抗原和抗体的结合具有专一性，将抗原或抗体结合在高分子载体上，合成的免疫吸附剂对于抗体或抗原具有特异识别作用。免疫吸附剂的载体主要是亲水性的，以避免载体的非选择性吸附。常用的载体包括：琼脂糖凝胶、葡聚糖凝胶、纤维素球、交联聚乙烯醇球等。此外，根据使用目的不同，对载体另有一些特殊要求，例如血液净化免疫吸附剂要求载体具有良好的血液相容性，用于分离目的的免疫吸附剂最好使用磁性载体，而用于检测目的的免疫吸附剂则要求载体有利于检测信号表达或对信号表达无干扰。由于抗原、抗体为生物活性高分子，在固定化过程中应避免其失活，才能合成出高活性的免疫吸附剂。一般而言，抗体等蛋白质类分子含较多氨基，利用少量氨基进行固定化对其活性影响相对较小。

5.2　仿生吸附剂

酶、受体、抗体以及某些抗原等均为蛋白质，对抗原或底物的结合具有专一性。虽然固定这些大分子能够得到专一性的免疫吸附材料，但这些生物大分子在固定化过程中和固定化之后容易失活，同时其制备成本较高，不适于大规模应用。将涉及其活性部位的肽段通过固相肽合成技术连接到高分子载体上，就构成含肽侧链仿生高分子吸附剂（见表 6.8-4）。这些仿生吸附剂对目标物质呈现出较高的选择性，且成本较为合理，稳定性大为提高。例如，在交联聚丙烯酰胺载体上固相合成人血清白蛋白 139～148 肽段，得到的仿生吸附剂对胆红素具有良好的吸附性能。

除蛋白质类抗原外，多糖、DNA 也是比较敏感的抗原。将寡聚糖或 DNA 片断固定在高分子载体上，合成出的亲和吸附剂可以选择性吸附其抗体。例如，结合小牛胸腺 DNA 的高分子微球可以从血液中吸附清除抗 DNA 抗体及其免疫复合物，以治疗典型的自免疫疾病红斑狼疮（SLE）。固定 DNA 片断（探针）的高分子吸附剂，在 DNA 检测与疾病诊断中也有重要用途。人工合成的血型 A 多糖固定在多羟基高分子载体（如纤维素球、琼脂糖凝胶）上，得到的吸附剂可以用于血型 A 抗体的亲和分离或血液净化。

表 6.8-4　含肽侧链仿生高分子吸附剂

载体	肽链序列	功能或应用
羧甲基纤维素颗粒	H－Lys－Lys－Gly－Trp－Lys－His－Trp－Val－Tyr－Tyr－Thr－Cys－Cys－Pro－Asp－Thr－Pro－Tyr－Leu－Asp－Lys－Lys－Gly－OH	清除血液中的尼古丁乙酰胆碱受体，治疗重症肌无力
羧甲基葡聚糖凝胶	H－Asp－Arg－Gly－Asp－Val－OH H－Asp－Arg－Gly－Asp－Ser－Pro－OH	每毫升吸附剂结合血小板 2×10^9 个 每毫升吸附剂结合内皮细胞 10^9 个
纤维		清除血液中抗血小板抗体
羧甲基纤维素颗粒	H－Val－Gly－He－Asp－Gln－Pro－Pro－Phe－Gly－Ile－Phe－Val－Val－Asp－Lys－Asn－Thr－Gly－Asp－OH	清除血液中抗内皮细胞间质抗体，治疗痘疮等自免疫疾病
羧甲基纤维素颗粒	H－Lys－Lys－（Trp－Trp－Glu)$_3$－OH	清除血液中抗单链 DNA 抗体及其免疫复合物
羧甲基纤维素颗粒	H－Lys－Leu－Gln－Ala－Gln－Asn－Gln－Tpr－Leu－Gln－Asp－Met－Thr－Thr－His－NH_2	吸附分离人重组白介素－6

6　高吸水性高分子

高吸水性高分子材料也被称为超强吸水剂，是吸水能力特别强的高分子物质。其吸水量为自身的几十倍至几千倍，这是传统的吸水材料不可比拟的。与传统的吸水材料如脱脂棉、海绵、硅胶、氯化钙等相比，高吸水性高分子材料有三大优势：一是吸水量大，可达自身的几十倍甚至几千倍以上，而传统吸水剂只能吸收几倍到 20 倍的水；二是保水能力强，即使在受压条件下，高吸水性高分子材料吸入的水也不失去，传统吸水剂加压即脱水；三是高吸水性高分子材料具有高分子材料的许多优点如弹性、可塑性、力学性能，且性能可调范围广，易于加工，便于使用。高吸水性高分子材料从结构上来说具有以下特点：

1）分子中具有强亲水性基团如羧基、羟基，能与水分子形成氢键或其他化学键，对水等强极性物质有一定表面吸附能力；

2）聚合物为交联型高分子，在溶剂中一般不溶，吸水后能迅速溶胀，体积增大许多倍，水被包裹在分子网络内部，不易流失与挥发；保水能力非常强；

3）高吸水性化合物吸水后形成水凝胶，具有弹性凝胶的基本性能，可以认为是高弹性水凝胶；

4）聚合物应该具有较高分子量，分子量增加，溶解度下降，吸水后机械强度也增加，吸水能力也可提高。

6.1 分类

高吸水性树脂的品种繁多，目前主要按以下几种方法进行分类。

1）按原料来源分类　按合成吸水性高分子的原料来源可以分为3大系列：①淀粉系；②纤维素系；③合成聚合物系。合成系高吸水性树脂主要有聚丙烯酸类、聚丙烯腈类、聚丙烯酰胺类、聚乙烯醇类、共聚物类、聚氨基酸类等。

2）按聚合及单体亲、疏水性分类　根据合成吸水性高分子时采用的单体亲、疏水性分为4类：①亲水性单体的聚合；②疏水性单体的聚合；③疏水性聚合物接枝亲水性单体；④含氰基、酯基的高聚物的水解。

3）按交联方法分类　根据使吸水性高分子网状化不溶化的交联方法分为4类：①用交联剂进行网状化反应；②自行交联网状化反应；③放射线照射网状化反应；④水溶性聚合物导入疏水基或结晶结构。

4）按材料制品形态分类　目前主要有粉末状、膜状和纤维状3类。

6.2 制备方法

高吸水性高分子材料由于所采用的原料、引发方式、分散介质、反应条件等不同，有各种不同的制备方法，既可以由低分子物质聚合成高聚物，又可以由高分子化合物改性而成。从合成原理及合成方法类别来看，一般有两类。

1）原料与亲水性单体经共聚、均聚或接枝亲水性单体共聚合成高吸水性高分子材料。

2）原料与反应性单体（含大于等于2个反应基团）聚合首先生成反应性聚合物，该反应性聚合物再通过①主链接枝（自由基接枝共聚、离子型接枝、偶联接枝）和侧链基团反应引入亲水基或其他基团；②交联；③嵌段聚合来制备高吸水性高分子材料。

合成高吸水性高分子的反应机理较多的是自由基引发聚合。引发的方法有化学法（引发剂引发方法）、γ射线引发法、紫外辐射法和微波辐射法等。根据反应体系相态又有均相体系法和非均相体系法。均相体系法如本体聚合、溶液聚合；非均相体系法以液－液相体系、液－固体系为多见，如悬浮聚合、反相悬浮聚合、乳液聚合、反相乳液聚合等。

迄今为止，对于高吸水性树脂合成体系的研究，主要集中在淀粉接枝共聚物和合成树脂，相比之下，纤维素接枝共聚体系研究较少，可能是因为反应条件苛刻、工艺复杂。

5.2.1 淀粉型高分子吸水剂

淀粉型高吸水性高分子材料是早期开发的产品。其特征结构是以支链淀粉为主要原料，经过适当衍生化，在分子内引入亲水基团，并适当交联。这一系列材料主要有两大类型：淀粉接枝类和淀粉非接枝类。淀粉接枝类超强吸水材料由淀粉与一种或多种烯类聚合型亲水单体在引发剂作用下产生自由基或离子型接枝共聚形成；淀粉非接枝类则是淀粉与非聚合型亲水性低分子物质反应生成的羧基淀粉、淀粉酯和羟基淀粉醚等类型衍生物。淀粉接枝共聚物吸水强度较大，高者可达几千倍；淀粉非接枝类吸水能力在几十至几百倍。二者均属超强吸水材料，对前者的制备和应用研究较多，而且，近年来随着使用的接枝单体种类增多，淀粉系接枝高吸水性材料的品种类型繁多，吸水能力越来越好，用途越来越广。

淀粉型高吸水性高分子材料的特点是在形成的网状结构内可以吸收大量水分。支链型淀粉多为小麦淀粉，但也有人使用玉米淀粉替代小麦淀粉，也得到具有类似效果的高分子吸水剂GS－HPAN。其产品每一份干重可以吸收2 600份的水。表6.8-5列出了部分淀粉型高吸水性高分子材料。

表6.8-5　淀粉型高吸水性高分子材料

制备方法	单体种类数	单体或反应性亲水性低分子物质	吸水剂品种
接枝聚合	一种	（甲基）丙烯腈[①]	淀粉接枝（甲基）丙烯腈
		（甲基）丙烯酸	淀粉接枝（甲基）丙烯酸
		（甲基）丙烯酰胺	淀粉接枝（甲基）丙酸胺
		（甲基）丙烯酸酯	淀粉接枝（甲基）丙酸酯
	多种	丙烯酰胺和 $AASO_3H$[②]	淀粉-丙烯酰胺-AASOH共聚物
		丙烯腈和 $AASO_3H$	淀粉-丙烯腈-AASOH共聚物
		丙烯酸和丙烯酸酯	淀粉-丙烯酸-丙烯酸酯共聚物
		丙烯酸和丙烯酰胺	淀粉-丙烯酸-丙烯酰胺共聚物
		丙烯酸、丙酸酰胺和顺丁烯二酐	淀粉-丙烯酸-丙烯酰胺-顺丁烯二酸酐共聚物
与低分子物质反应		一氯乙酸、一氯丙酸、一氯丁酸	羧基淀粉
		甲酸、乙酸、丙酸，二元、多元酸及其酸酐、酰卤、酯	淀粉酯
		磷酸，CS_2	淀粉酯
		环氧乙烷	羟基淀粉醚

① （甲基）丙烯腈：指丙烯腈或甲基丙烯腈，余同。

② $AASO_3H$：2－丙酰胺－2－甲基丙磺酸，CH_2═ $CHCONHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$，余同。

纤维素具有与淀粉类似的分子结构，也可以形成接枝类和非接枝类纤维素吸水材料，如将纤维素羧甲基化制备的羧甲基纤维素，经过适当交联可以得到具有类似功能的吸水性高分子材料。其具体制法是将纤维素与氢氧化钠水溶液反应制备纤维素钠，然后与氯乙酸钠反应，引入羧甲基，再经过中和、洗涤、脱盐和干燥后即可得到羧甲基纤维素。经过适当交联的该类产品已经商品化。羧甲基纤维素型吸水树脂一般为白色粉末，易溶解于水形成高黏度透明胶状溶液，使用时需要有支撑材料，多用于制造尿不湿，这种纤维状吸水产品吸水量方面稍差，但吸水速率快。

在纤维素分子中引入羟基异丙基，可以得到另一种高分子吸水剂——羟丙基甲基纤维素。除此之外，甲基纤维素和羟乙基纤维素等也具有较强的吸水功能。



5.2.2 聚丙烯酸型高吸水性树脂

聚丙烯酸型高吸水性高分子树脂是以丙烯酸（或甲基丙烯酸）以及它们的酯类为单体，通过自由基连锁聚合反应和交联（或共聚）反应合成的一类具水不溶性和高吸水性的高分子材料。

合成聚丙烯酸型高吸水性 高分子树脂所用的原材料有单体、碱、交联剂、引发剂（或催化剂）、分散介质或溶剂、乳化剂（反相聚合时用）等。

1）单体 有丙烯酸、甲基丙烯酸、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯等。

2）引发剂 水溶性类：过硫酸钾、过硫酸铵、H_2O_2；氧化还原类：硝酸铈铵、$H_2O_2-FeSO_4$，过硫酸盐，$NaHSO_3$；油溶性类：SiO_2 负载 γ-巯丙基硅氧烷（少用）。

3）溶剂及分散剂 溶剂：水、甲醇、乙醇、乙酸、丙酮、氯仿（溶液聚合使用）；分散剂：烷烃（正戊烷、己烷、庚烷、汽油等）、环乙烷等，芳烃（甲苯、二甲苯、苯等）（反相聚合使用）。

4）乳化剂 BHL 值为 3～8 表面活性剂（反相聚合使用）。

聚丙烯酸盐吸水率高、吸水速率快、保水性好，是聚丙烯酸型高吸水性高分子树脂中最重要的一种。它的合成方法主要有溶液（水或有机溶剂）聚合法、反相悬浮聚合法和反相乳液聚合法等。应用最多的是水溶液聚合法和反相悬浮聚合法。一般过程是以丙烯酸或甲基丙烯酸为原料，在碱性水溶液中进行溶液聚合，以过硫酸钾为引发剂，反应温度控制在 100℃以下反应约半小时，得到的产品为白色粉末。单纯以丙烯酸或甲基丙烯酸单体聚合反应得到的是溶于水的聚丙烯酸盐类、聚甲基丙烯酸盐类，需通过下列途径使产物转变为水不溶性：①加入交联剂在单体聚合后或聚合时进行交联形成不溶于水的交联聚丙烯酸盐；②在丙烯酸盐聚合时，使单体浓度加大进行剧烈反应，发生自身交联，得到水不溶性聚合物；③利用聚丙烯酸类在低 pH 范围时呈聚阴离子态而与多价阳离子形成不溶于水的离子配位络合物而交联；④将亲水性的丙烯酸单体与疏水性的丙烯酸酯类（醇基碳链较长）进行共聚合反应形成多元嵌段型共聚物。

聚丙烯酸盐的吸水量与交联度和交联方式关系密切，是影响产品质量的关键因素。

在聚合体系中也可以加入淀粉，可以在一定程度上提高吸水量，经过这种方法制备的吸水剂，其吸水量可达到其自身质量的 300 倍以上，自身不溶于水，可以反复使用。这种吸水剂主要用于农业上的吸水保湿，所吸水分的 95% 可以供农作物吸收。一般以拌种的方式使用，可以大大提高发芽率，在干旱地区和家庭花卉种植方面应用较广。

5.2.3 聚乙烯醇型高分子吸水剂

聚乙烯醇（PVA）是亲水性较强的聚合物，它并非由“乙烯醇单体”聚合而成，因为乙烯醇极不稳定，不存在该单体。PVA 制备是由乙酸乙烯酯聚合生成的聚醋酸乙烯酯（PVAc）醇解得到。PVA 分子中含有大量的羟基，是一种水溶性聚合物，只有采用交联剂交联，或与亲水性单体接枝共聚，才能转化为不溶于水的高吸水性树脂。如将聚乙酸乙烯酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物水解，转化为亲水性的含羟基和羧基的聚合物，这种聚合物就是吸水性高分子的主要成分。此外，也可以直接从醋酸乙烯酯合成高吸水性树脂变性 PVA，其方法是将醋酸乙烯酯（VAc）与少量交联型的双官能团单体先交联共聚生成交联变性聚醋酸乙烯酯，再经皂化水解即得变性 PVA。因此，PVA 系高吸水材料主要有交联 PVA、PVA 接枝共聚物和变性 PVA 等类型。

在制备 PVA 系高吸水性树脂时，醋酸乙烯酯的聚合宜采用甲醇作溶剂进行溶液聚合，以利于 PVAc 进一步醇解。聚合的原料配比（质量比）为 VAc：甲醇：偶氮二异丁腈（ABIN）= 100：（16～20）：（0.02～0.05）；聚合温度约 65℃；聚合反应时间约 3 h；聚合转化率约 60%；聚合度为 1 700 ± 50。醇解过程是 PVAc 在甲醇-NaOH 介质中，通过甲醇钠催化醇解，转化成 PVA。影响醇解度的主要因素有 PVAc 原料的浓度、碱（NaOH）的用量和浓度。较佳的工艺采用 40%～45% NaOH 溶液，含 PVAc20%～22% 的甲醇溶液。原料配比为 NaOH/PVAc = 0.1125/1（摩尔比）；PVAc/甲醇 = 22/78～20/80（质量比）。醇解温度 45～48℃。最后，选择与羟基反应的二官能团或多官能团化合物作为交联剂与 PVA 进行交联反应，可以在 PVA 侧链羟基发生酯化交联，同时引入羧基，从而生成不溶于水的高吸水性交联 PVA。交联的方法有非均相液固反应和固相反应。前者是将 PVA 粉末分散在溶有交联剂的有机溶液中加热反应；后者采用交联剂粉末与 PVA 粉末充分混合加热进行交联。在交联产物中加入碱液中和，使羧基成为盐的形式，再干燥就得到 PVA 高吸水性树脂。

5.2.4 聚丙烯酰胺型吸水材料

聚丙烯酰胺型吸水材料的合成使用的单体主要有丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺。它们经聚合交联后可以直接制成非离子型吸水凝胶；也可以进一步皂化，形成不同阴离子度（即含羧酸钠基团数目不同）的高吸水性树脂。也可以采用丙烯酰胺类单体与其他单体聚合制备多元共聚高吸水性树脂。

丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺的聚合反应方法及聚合、交联反应所采用的引发剂、交联剂与聚丙烯酸类制备基本相同。皂化过程随碱的用量、皂化温度和时间的不同，交联聚（甲基）丙烯酰胺分子中酰氨基—$CONH_2$ 转化为羧酸钠盐—COO^-Na^+ 的比例不同，即聚丙烯酰胺分子的阴离子化程度不同，可得吸水倍率不同的阴离子型交联聚（甲基）丙烯酰胺吸水树脂。

5.2.5 聚丙烯腈型吸水材料

聚丙烯腈型吸水材料的合成使用的单体主要有丙烯腈、甲基丙烯腈。它们经自身聚合或与其他单体共聚可以合成吸水材料，聚合反应方法及聚合、交联反应所采用的引发剂、交联剂与聚丙烯酸类制备基本相同。（甲基）丙烯腈均聚物往往经过一步交联和水解形成高吸水性的聚（甲基）丙烯腈水解产物。此外，利用聚丙烯腈（PAN）纤维生产过程中产生的废料腈纶废丝和黏胶块作原料也可以制备超强吸水材料，这种方法可利用废料，降低生产成本。

用聚丙烯腈腈纶废丝和黏胶块进行碱性水解的最佳条件为 PAN：NaOH：H_2O = 1.0：0.6：8.0（质量比），水解温度 95～100℃，时间为 1 h。碱水解由于高分子链上邻位基团的静电排斥效应，氰基转化率不可能为 100%，所得水解产物中含有氰基、酰氨基、羧基等多种侧基。再用交联剂甲醛、$AlCl_3$、$Al_2(SO_4)_3$、环氧树脂等交联，洗涤、干燥就得到产品。

用聚丙烯腈腈纶废丝和黏胶块进行酸水解的最佳工艺条件为丝液比 1:20（50%硫酸水溶液），水解温度 130℃，时间为 3 h，羧基产率 100%，水解产物为纯的聚丙烯酸。再经交联、中和、洗涤、干燥就得到产品。

编写：孙树东（四川大学）



第9章　含能高分子

1　高分子发射药

1.1　发射药分类

发射药是一种自身含氧化成分和可燃成分并具有一定形状的固体含能材料，在足够的激发冲量作用下，能有规律地燃烧，并释放出大量的气体。

根据组成发射药的基体成分的多少，可将高分子发射药分为单基发射药、双基发射药以及三（多）基发射药。

仅以硝化纤维素（又称硝化棉）为基体成分的发射药叫单基发射药，其能量较低、燃烧缓慢、稳定而有规律，易于成形。虽然由于在生产过程中使用溶剂，生产工序较多，生产周期较长，但能根据武器要求制成所需的各种大小不同的药型，有相当大一部分武器仍采用单基发射药作为发射装药。主要用于各种轻武器和多种火炮等。

含有硝化纤维素和硝化甘油两种基本成分的发射药称为双基发射药。其能量可调范围大，燃速范围广，可制成较大尺寸的药型，成形性能好，工艺灵活，生产周期短。可用于野战炮、迫击炮、无后坐力炮以及反坦克高速穿甲火炮等。

含有三种基体成分的发射药称为三基（多基）发射药。其主要成分为硝化纤维素、硝化甘油以及硝基胍。其能量较高而烧蚀性较低，工艺性能、物化性能较好，可用于大、中口径武器的装药。

发射药的基本成分是含有氧化基团和/或可燃基团的一种物质或数种物质。另因工艺制造的需要，以及调节弹道性能、储存性能或力学性能的需要，发射药组分中还有多种附加成分。

1.2　制造工艺

高分子发射药的制造工艺，目前有溶剂法工艺、无溶剂法工艺、球形以及小粒药制造工艺等几种制造工艺类型。

1.2.1　溶剂法制造工艺

溶剂法工艺过程是：用溶剂塑化硝化纤维素，使蓬松的硝化纤维素成为质量比较均匀、致密的药料，然后借助模具压制成需要的形状，再经驱除溶剂使塑化的硝化纤维素固化和定形，再加上产品混同、包装和验收等工序，形成了溶剂法制造工艺的完整流程。

溶剂法工艺适用于单基发射药、高氮量硝化纤维素双基发射药以及固体填料含量较高的三基药制造，且制造尺寸不大的发射药。其工艺流程如图 6.9-1 所示。

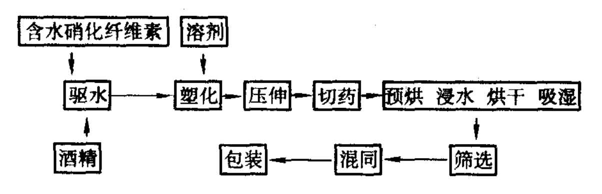


图 6.9-1　单基粒状发射药生产工艺流程

1.2.2　无溶剂法制造工艺

无溶剂法工艺，顾名思义为不使用挥发性溶剂的一种生产工艺。由于发射药成分中含有能塑化和溶解硝化纤维素的含能溶剂，发射药配方中的药料经塑化后，在常温下呈现玻璃态，随温度的上升，药料分别呈现高弹态和黏流态。该工艺如图 6.9-2 所示，就是利用药料的黏流状态，由挤压机和模具压制成所需的药型，并回到常温的玻璃态而定形。常用于生产尺寸较大的双基发射药和大尺寸的推进剂药柱。目前普遍采用的无溶剂工艺，就是连续螺旋挤压成形工艺，无论用它生产发射药或推进剂，其工艺流程、生产设备基本都是相同的，只是成形模具因两种药粒在形状和尺寸上有差异罢了。

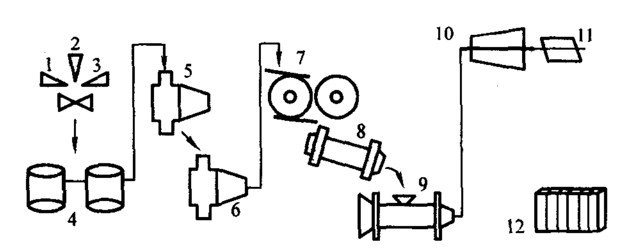


图 6.9-2　双基推进剂螺旋挤压成形工艺流程图

1—硝化纤维素；2—吸收喷射器；3—乳化喷射器；4—浆槽；5—一次驱水机；6—二次驱水机；7—连续压延机；8—滚筒烘干机；9—螺旋挤出机；10—切割机；11—检测；12—包装

1.2.3　球形及小粒药制造工艺

球形及小粒药制造工艺，也是利用药料的黏流状态进行成形，使用挥发性溶剂，但不使用挤压机和模具，而是在水介质中依靠剪切力或挤出切割器，使其分散和驱除溶剂而成形。适用于生产小口径武器用的小尺寸发射药。

单基球形药制造工艺如图 6.9-3 所示。

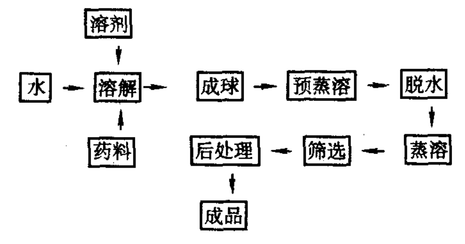


图 6.9-3　单基球形药制造的工艺流程图

由于发射药制造过程是危险品的使用与加工过程，加上多年来对发射药的大量需求，使发射药工艺形成专用性、单品种、大批量的生产模式，造成设备的利用率太低。新发展的发射药柔性制造工艺，已成为发射药制造技术近期发展趋势。它适合于多品种，大、小批量通用，和军民通用的生产模式。除具备“多功能”的特点外，还可采用先进的监控系统，实现了生产过程控制和管理的自动化和连续化，它将使发射药生产的安全程度及产品质量提高到一个新水平。

1.3　发射药配方

发射药现有多种配方，可选作配方成分的物质多达数十种，这些物质可分为几个基本类型。

1.3.1　含能物质

含能物质是发射药的主体成分，是分子中同时含有氧化和可燃两类基团的物质，或是分别含有氧化和可燃基团物质的混合物，如硝化纤维素、硝化甘油等。含能物质是决定发射药性质，尤其是决定能量性质的关键成分。目前应用的含能物质主要是硝化纤维素和硝化甘油，在它们的分子中同时含有氧化和可燃两种基团，并在激发冲量作用下，可自发地进行燃烧反应。它们的潜能较高，主要性能符合武器的基本

要求，是目前发射药的主要部分。以硝化纤维素或以硝化纤维素、硝化甘油为主体的发射药，较难满足某些高性能武器的能量要求和性能要求，因此有时需要在配方中引入黑索金（环三次甲基三硝铵）、奥克托金（环四次甲基四硝铵）以及某些叠氮硝酸酯等高能添加剂，不仅提高了发射药的能量，而且使发射药的烧蚀性还比同能级的其他发射药低。

1.3.2　黏结剂

黏结剂也是发射药的主体成分，它将各成分组合在一起，形成发射药完整的体系。各发射药普遍使用的黏结剂是硝化纤维素。目前很难找到具有硝化纤维素的能量和黏结作用的其他物质。使用时注意将硝化纤维素用溶剂溶解成塑溶胶。

1.3.3　溶剂

溶剂的作用是溶解蓬松的硝化纤维素，使各组分成为均匀的或具有可塑性的物料。大部分溶剂在加工后期要驱除，如乙醇和乙醚的混合溶剂、乙酸乙酯、苯甲酸二丁酯、甘油三醋酸酯等。有时也用具有爆炸性的溶剂，如硝化甘油，既可溶解硝化纤维素，又可提高发射药的能量、爆温、烧蚀和感度。

1.3.4　安定剂

安定剂的作用是吸收氮的氧化物，减缓自动催化反应，从而延长发射药的使用年限。因为发射药在储存过程中，硝化纤维素和硝化甘油等硝酸酯会发生缓慢的分解，并放出氮的氧化物，而这些氧化物的存在又会加速发射药的分解，常加入少量的二苯胺等作为安定剂，以提高发射药的安定性。

1.3.5　弹道改良剂

弹道改良剂的作用是改善发射药的弹道性质。如加入樟脑、苯二甲酸二丁酯或松香、硫酸钾等钝感剂或消焰剂，改善弹道性质，提高发射药的做功效率等。

1.3.6　工艺附加物

工艺附加物的作用是改变发射药的工艺性质。在发射药中它的含量较少，其质量分数一般不超过2%。如双基药中的凡士林能减少药料对机器的黏着力和降低大分子间的摩擦力；硬脂酸锌可减少发射药与设备之间的外摩擦力；以石墨作光泽剂，提高小颗粒的流散性，增大装填密度和导电性，等等。

以上各成分，同时或部分存在于发射药中，通过组分和质量分数的控制以调节发射药的性能，分别满足各类武器的需要。有些物质是一物多用，如硝化甘油既是溶剂，又是含能物质，硝化纤维素既是含能物质，又是黏结剂，这类物质是发射药配方设计优先选择的物质。

1.4　单基发射药

典型单基药配方见表6.9-1

表6.9-1　典型单基发射药配方

发射药成分	枪发射药/%	炮发射药/%
硝化纤维素含氮量≥13.0%	94～96	
硝化纤维素含氮量12.8%～13.0%	—	94～96
二苯胺（DPA）	1.2～2.0	1.2～2.0
樟脑	0.9～1.8	—
石墨	0.2～0.4	—
残留溶剂和水	1.7～3.4	1.8～3.3

用来制造单基发射药的原材料，其质量的好坏对发射药产品的质量将产生很大的影响，为了制得优质的单基发射药产品，必须对生产发射药的原材料提出一定的技术要求。

1.4.1　硝化纤维素

用于制造单基发射药的硝化纤维素应满足下列要求。

1）具有一定的含氮量，能满足单基发射药能量的要求。

2）具有适当的黏度和较小的黏度差，以保证单基发射药的机械强度。

3）具有适当的醇醚溶解度、细断度等，以便于塑化和成形质量良好的药条，同时节省溶剂用量。

4）化学安定性良好，以保证单基发射药能长期储存。

我国单基发射药所用的硝化纤维素是混合硝化纤维素，它是由1号（含氮量13.12%以上）和2号（含氮量11.87%～12.38%）硝化纤维素按一定比例配制而成。由于单基发射药的类型不同，对混合硝化纤维素的要求也不同，即1号和2号硝化纤维素的混合比例不同。对于一般枪药，由于枪弹的药室容积小，装药量也小，要求单基发射药单位体积产生的能量要大。因为含氮量较高的硝化纤维素的能量较高，可选用含氮量在13.0%以上的混合硝化纤维素。对于炮弹，由于炮弹的药室容积和装药量均较大，且炮药的药型尺寸也较大，为提高成形质量和降低烧蚀，一般常选用含氮量较低、醇醚溶解度较大的混合硝化纤维素（含氮量12.8%～13.0%）。

一般单基发射药生产使用的1号、2号混合硝化纤维素应满足表6.9-2所示的技术要求。

表6.9-2　1号、2号混合硝化纤维素的技术要求

项　目	枪药用混合硝化纤维素	炮药用混合硝化纤维素	1号硝化纤维素	2号硝化纤维素
含氮量/%	>13.0	12.75～12.97	>13.12	11.87～12.38
醇醚溶解度/%	22～34	34～45	<15	>97
乙醇溶解度/%	<5	<5	<4	<7
细断度/mL	<85	<85	<80	<90
灰分/%	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
黏度/Pa·s	3～20	3～20	3～15	3～20
132℃mL·g^{-1}安定度	<3.0	<3.0	<3.5	<2.5
碱度($CaCO_3$)/%	<0.25	<0.25	<0.25	>0.25
2号NC含量/%	>20	27～37		

1.4.2　溶剂

要把硝化纤维素制成具有一定的形状、尺寸和密度并具有一定的机械强度和燃烧规律的发射药，必须选用合适的溶剂将其膨润和溶解，以便于首先制成可塑性的“塑化药团”。

溶剂对单基发射药的产品质量有很大的影响，对溶剂的要求是：

1）对硝化纤维素要有较强的溶解能力；

2）溶剂本身无酸碱性，性能稳定；

3）不易在发射药储存条件下生成对发射药有害或不安定的物质；

4）溶剂本身无毒性，便于回收利用；

5）应具有良好的挥发性，以便于溶剂的驱除；

6）溶剂来源丰富、价格低廉。

单基发射药常用溶剂有：醇醚混合溶剂、乙酸乙酯、丙醇、苯二甲酸二丁酯等，我国一般使用醇醚混合溶剂。其技术指标见表6.9-3和表6.9-4。

1.4.3　化学安定剂

由于单基发射药的硝化纤维素在加工和长期储存过程中，易发生分解放出氧化氮，同时氧化氮具有催化作用，又可加速硝化纤维素的进一步分解。安定剂就是为了阻止这个分解作用，减缓硝化纤维素的分解而加入的试剂，用以提高发射药的安定性。



表 6.9-3　单基发射药用工业乙醚的技术要求

项　　目	乙醚的技术指标
外观	无色透明液体
密度(20℃)/g·mL⁻¹	≤0.791
酸度/g·(100 mL)⁻¹	≤0.003(以醋酸计)
碱度/g·(100 mL)⁻¹	≤0.000 2(以 NaOH 计)
醛含量/g·(100 mL)⁻¹	≤0.05
不挥发物含量/g·(100 mL)⁻¹	≤0.001

表 6.9-4　单基发射药用工业乙醇的技术要求

项目	技术指标
外观	无色透明液体，无杂质和特殊臭味
浓度/%	≥95.0（20℃体积计）
可氧化性试验/min	≥10
酸值	无
醛含量/%	≤0.02
不挥发物含量/%	≤0.01

对安定剂的要求是：

1）能迅速吸收发射药中分解释放出来的氧化氮；

2）吸收氧化氮后生成的产物要稳定，并对发射药的其他性能无影响；

3）本身不应具有强碱性，与发射药中其他成分不发生化学作用；

4）不易挥发，且与单基发射药用的溶剂相溶；

5）对单基发射药的弹道性能无显著影响。

常见的安定剂是二苯胺（含量 1%～2%）。二苯胺为白色晶体，遇光变成灰色或黄色，20℃时密度为 1.15 g/cm^3，熔点 52.9℃，沸点 302℃，难溶于水，易溶于乙醇、乙醚和苯中，还具有还原性。由于二苯胺能与硝化纤维素分解出的氧化氮作用生成 *N*－亚硝基二苯胺，阻止了硝化纤维素的分解作用，而且，*N*－亚硝基二苯胺也是一种良好的安定剂。

注意，*N*－亚硝基二苯胺可与氧化氮继续作用生成二硝基二苯胺，直至生成三硝基二苯胺，此时，表明该发射药开始加速分解了。另外，二苯胺呈弱碱性，对硝化纤维素有皂化作用，因此，二苯胺在单基发射药中的加入量不应超过 2%。单基发射药生产过程中使用的二苯胺应符合表 6.9-5 所示技术指标。

表 6.9-5　二苯胺的技术要求

项目	技术指标（一类）	技术指标（二类）
外观	颜色介于浅黄色和浅灰色之间的小粒晶体	颜色介于浅灰和黄色之间的鳞状物或结晶体
二苯胺含量/%	≥99	≥98
凝固点/℃	≥52.6	≥52
醇不溶物/%	≤0.05	≤0.05
水抽取物	中性	中性

1.4.4　其他辅助成分

为了改善单基发射药的性能，在单基发射药配方中，还要加入钝感剂（如樟脑）、光泽剂（如石墨）、增孔剂（硝酸钾）、消焰剂（硫酸钾和松香）以及降温剂（如地蜡）等。

1.5　双基发射药

典型双基药配方见表 6.9-6。

表 6.9-6　典型双基炮用发射药配方

发射药成分	线膛炮发射药/%	迫击炮发射药/%
硝化纤维素含氮量（≥12.0%）	56.0	58.4
硝化甘油（NG）	26.2	40.0
二硝基甲苯（DNT）	9.0	—
苯二甲酸二丁酯（DBP）	4.5	—
中定剂	3.0	0.8
凡士林	1.0	0.5
水	0.3	0.3

用来制造双基发射药的原材料，其质量的好坏对发射药产品的质量将产生很大的影响，为了制得优质的双基发射药产品，必须对生产发射药的原材料提出一定的技术要求。

双基发射药主要由硝化纤维素、硝化甘油、安定剂、溶剂和其他辅助成分等组成，其品种和用量不同，赋予性能有很大差异。根据双基发射药的要求，这些组分所起的作用也不同。

1.5.1　硝化纤维素

硝化纤维素在双基发射药中既是一种基本的能量物质，又起着黏结剂的作用，将其他组分黏结在一起。由于它在双基药中一般要占 50%以上，因此可使双基发射药保持一定的几何形状和良好的力学性能。其性能指标见表 6.9-7。

表 6.9-7　硝化纤维素的技术要求

项目	1 号硝化纤维素	2 号硝化纤维素	3 号硝化纤维素
含氮量/%	＞13.12	11.87～12.38	11.8～12.1
醇醚溶解度/%	≤15	≥97	≥98
乙醇溶解度/%	≤4	≤7	≤12
黏度/mPa·s	22.23～148.2	22.23～148.2	14.1～19.3
细断度/mL	≤90	≤80	≤65
灰分/%	≤0.5	≤0.5	≤0.5
碱度(以 $CaCO_3$ 计)/%	≤0.25	≤0.25	≤0.20
132℃安定度/mL·g⁻¹	≤3.5	≤2.5	≤2.5

双基发射药常用 3 号硝化纤维素，含氮量为 11.8%～12.1%，原因是 3 号硝化纤维素与硝化甘油及其他溶剂有良好的溶塑性能，而 1 号和 2 号硝化纤维素作成双基发射药时则要加入挥发性溶剂。

1.5.2　硝化甘油

硝化甘油在双基发射药中既是一种基本的能量物质，也作为增塑剂，增加双基发射药的塑性并改善其加工性能和力学性能，而且还是硝化纤维素的良好溶剂。其性能指标见表 6.9-8。

表 6.9-8　硝化甘油的技术指标

项目	技术指标
外观	透明无色或淡黄色液体
酸值	无
碱值（以 Na_2CO_3 计）/%	≤0.01
水分	不规定
阿贝尔试验（72℃）/min	不少于 30



1.5.3 化学安定剂

硝化甘油和硝化纤维素含有硝酸酯基，能自行分解。安定剂是吸收发射药分解出的具有催化作用的产物 NO 等，减少发射药自动催化作用的物质。对化学安定剂的要求如 1.5.3 中所述。

双基发射药常用 1 号中定剂（*N*，*N'*-二乙基二苯脲）和 2 号中定剂（*N*，*N'*-二甲基二苯脲）作安定剂。其性能指标见表 6.9-9.

二苯胺和 2-硝基二苯胺在双基球形药中也用作安定剂。

表 6.9-9　中定剂的技术指标

项目	1 号中定剂	2 号中定剂
外观	白色结晶	鳞片状或粉末状结晶
水分/%	≤0.1	0.5
灰分/%	≤0.05	0.08
氯离子/%	≤0.000 5	—
醇不溶物/%	≤0.05	0.09
硫酸根离子/%	≤0.000 5	—
凝固点/℃	≥71.1	119
游离氨含量/%	—	0.05
反应	中性	中性

1.5.4 溶剂

由于硝化甘油对于含氮量为 12.6% 的硝化纤维素（俗称皮罗棉），可以任意比例混溶，对于高氮量硝化纤维素，其溶解度也达 60% 以上，所以，双基发射药常用硝化甘油作为溶剂，同时加入二硝基甲苯以及邻苯二甲酸二丁酯改善双基发射药的溶解性能。

1.5.5 其他辅助成分

为了改善双基发射药的性能，在双基发射药配方中，还要加入钝感处理的缓燃剂（如二硝基甲苯和邻苯二甲酸二丁酯）、改善加工性能的工艺附加物（如凡士林）、减少火炮炮口焰的消焰剂（硫酸钾和冰晶石）等。这些物质的加入因双基发射药配方而定，加入量也很少，但起到了特殊的作用。

1.6 三基（多基）发射药

典型的三基药配方见表 6.9-10。

表 6.9-10　典型炮用三基发射药与硝铵发射药配方

发射药成分	三基发射药/%	硝铵发射药/%
硝化纤维素含（氮量≥12.6%）	28.0	29.0
硝化甘油（NG）	22.5	26.0
硝基胍（NGU）	47.7	15.0
黑索金（RDX）	—	27.0
中定剂	1.5	1.5
苯二甲酸二丁酯（DBP）	—	1.5
冰晶石	0.3	—

三基发射药主要以硝化纤维素、硝化甘油（或硝化二乙二醇）、硝基胍等为主要成分，又称为硝基胍发射药。是一个以硝化纤维素和硝化甘油（或硝化二乙二醇）所组成的双基基体药为黏合剂，以硝基胍为填料的复合结构体系。其具有如下特点：

1）能量较高而烧蚀性较低；

2）是首次开发应用的工艺性能、物化性能均较好的复合型炮用发射药；

3）具有广泛的生产基础和较丰富的原材料来源；

4）具有较小的膛压温度系数及燃速压力指数；

5）具有较小的炮焰；

6）是目前制式发射药中与单、双基药相并列的三大体系之一。

总之，作为制式炮药用的硝基胍发射药，具有单、双基药所没有的一些优势，使之成为较有发展前途的一种发射药。

在三基发射药中，每一主要成分的性能变化均会影响这个体系的物化性能、力学性能及弹道性能。因此，为了保证发射药性能达到要求，必须对其组分的技术指标作一些规定。

1.6.1 硝化纤维素

采用溶剂法制造三基发射药时，最初主要使用高氮量硝化纤维素。20 世纪 60 年代开始，为了提高发射药力学性能而采用了皮罗棉，后者既具有更好的溶塑性能，又能更好地起到发射药的骨架和黏结剂的作用。采用 1 号和 2 号硝化纤维素的混合硝化纤维素（混合比例取决于所用挥发性溶剂的种类），也可改善发射药工艺和力学性能。其技术指标见表 6.9-11。

表 6.9-11　三基发射药用硝化纤维素技术指标

品级		含氮量/%	醇醚溶解度/%	丙酮不溶物/%	灰分/%
品级 A（12.45%～12.75%）N 的混合硝化纤维素	Ⅰ型	12.60±0.10	≥99	≤0.4	≤0.4
	Ⅱ型	12.60±0.15			
品级 B		≥13.35			
品级 C	Ⅰ型	13.15±0.05	（由制造者决定）		
	Ⅱ型	13.25±0.05			
品级 D（12.05%～12.35%）N 的混合硝化纤维素		12.20±0.10	≥99		
品级 E（11.90%～12.35%）N 的混合硝化纤维素		12.00±0.10			

1.6.2 硝化甘油

三基发射药对硝化甘油的要求与双基发射药中的要求基本一致，但对水分含量的控制较严些，主要是因为水分过多不仅影响计量，也会直接影响塑化质量。硝化甘油的技术指标见表 6.9-12。

表 6.9-12　三基发射药用硝化甘油的技术指标

项目		技术指标
水分		≤0.5%
酸碱度		以硫酸计或以碳酸钠计不超过 0.002%
含氮量	第Ⅰ类型	（用 B 级甘油）最低含氮量为 18.4%
	第Ⅱ类型	（用部分的聚合甘油）最低含氮量为 17.80%，最高含氮量为 17.90%
安全度		82.2℃加热试验，10 min 内标准碘化钾淀粉试纸不变色

1.6.3 硝基胍

硝基胍是一种白色多晶物质，一般呈低密度无光泽结

构。硝基胍分子式为 $CH_4N_4O_2$，存在两种晶型，即 α 型（具有良好弹性的长针状结晶）和 β 型（细长平板状结晶），两种晶型具有相同的熔点 232℃，两者的红外、紫外和核磁共振光谱也是一致的，在水中的溶解度稍有不同。硝基胍本身呈弱碱性结构，与浓酸有成盐的能力。但其水溶液呈中性。硝基胍在其熔点时立即分解，放出氨和水蒸气，并形成固体产物。在低于熔点时比较安定，与芳香族硝基化合物的安定性相似。

按照美国军事标准 MIL－N－494A，将硝基胍的规格列于表 6.9-13 中，硝基胍按纯度可分为两类，按粒度可分为两级，第Ⅰ类最低纯度为 98%，第Ⅱ类最低纯度为 99%。第 1 级平均粒度为 3.4～6.0 μm，第 2 级平均粒度≤3.3 μm。

表 6.9-13　三基发射药用硝基胍技术指标

项目	Ⅰ类	Ⅱ类
纯度/%	≥98.0%	≥99.0%
灰分/%	≤0.3	
pH 值	4.5～7.0	
酸度（以硫酸%计）/%	≤0.06	
挥发总量/%	≤0.25	
硫酸盐（以 Na_2SO_4 计）/%	≤0.20	
不溶于水的杂质/%	≤0.20	

1.6.4　溶剂

溶剂是采用溶剂法和半溶剂法制造三基发射药时必不可少的。由于硝基胍与硝化纤维素及硝化甘油互不相溶，因此如何使硝基胍能够均匀地分散于发射药中并与其他组分牢固结合，是制造三基发射药工艺的关键问题。在塑化过程中采用一些挥发性溶剂作为助溶剂是解决该问题的一条途径。若采用常用的醇醚溶剂，并不能令人满意地解决问题，尤其是当配方中采用含氮量较高的硝化纤维素时。由于丙酮溶解能力较强，目前在制造三基发射药中经常使用丙酮和乙醇组成的混合溶剂，适用于三基发射药生产的乙醇和丙酮的技术规格见表 6.9-14 和表 6.9-15。

表 6.9-14　硝基胍发射药用乙醇的技术指标

项目	1 级	2 级
浓度（体积分数）/%	≥95	≥94.9
苯含量（体积分数）/%	≤0.01	≤0.75
酸度（每 100 mL 含醋酸克数）	≤0.005	≤0.01
乙醛（每 100 mL 含乙醛克数）	≤0.02	—
不挥发物/%	≤0.004	≤0.006
有机杂物/%	≤0.1	—

表 6.9-15　硝基胍发射药用丙酮的技术指标

项目	技 术 指 标
相对密度	0.785 7～0.788 0
蒸馏范围	蒸馏温度 56.1℃，整个蒸馏范围为 1.0℃
颜色	不能深于铂－钴表中第五号
气味	有特征性，但不是残留不散的
高锰酸盐减少试验	加入到丙酮中的高锰酸钾，颜色至少保持 15 min 不变
水混溶性	要与各种比例蒸馏水混溶
不挥发物含量	≤0.002（g/100 mL）
水	≤0.50%
酸度（以醋酸计）	≤0.002%
碱度(以 NaOH 计)	≤0.001%
醛含量(以甲醛计)	≤0.002%

2　高分子炸药

2.1　炸药分类

很多能够发生爆炸的化合物由于各种不同的原因而不能实际应用，所以能作为炸药的单一化合物（单组分炸药）是不多的，但混合炸药的品种极其繁多。可以采用各种平行的方法对炸药分类，依据化学成分的多少可分为单组分炸药、混合炸药；依据应用领域可分为军用炸药和工业炸药；依据作用方式可将广义的炸药分为猛炸药、起爆药、火药和焰火剂四类。但通常称谓的炸药有时仅指猛炸药，又称为高级炸药、次发炸药或第二炸药，用于产生爆轰，且只有冲击波或起爆药产生的爆轰才能将其引爆。

高分子炸药属于混合炸药。严格来说，分类较难，因为某种炸药的类型除取决于其组成外，还取决于成形方法。按高分子炸药物理状态和成形工艺大致可分为 5 种。

2.1.1　压制炸药

文献中常把这类炸药叫做造型粉，其组成通常包含有高级炸药和高分子黏结剂，并且多用热塑性高分子。造型粉只是一种半成品，一般还需要采用压装等方法进行成形，成形产品可以进行机械加工和胶接，其品种很多，应用广泛。

2.1.2　热固性炸药

这类炸药的组成一般包含有高级炸药和高分子黏结剂，并且多用热固性高分子。由于此类炸药具有优良的机械强度和机械加工性能，且制品有良好的尺寸稳定性，所以品种多，应用广泛。

2.1.3　塑性炸药

这类炸药的组成一般包含有结晶炸药、热塑性高分子或橡胶，以及较多的增塑剂。其特点是具有塑性，而且其外观像生面团或腻子，便于携带和手工装药。其品种较多，应用较广泛。

2.1.4　挠性炸药

这类炸药的组成一般包含有高级炸药、热塑性高分子或橡胶、增塑剂和增强剂。由于具有一定的挠性和韧性，其制品可以缠绕、折叠和弯曲，可以制成多种形状，如片状、板状、带状、绳索状、管状和棒状。其品种也较多，应用较为广泛。

2.1.5　低密度炸药

这类炸药的组成一般包含有高级炸药和低密度材料，如泡沫塑料。它可以分为硬质、软质和散装三种类型，特点是密度低，有些产品可以浮在水面上，但其品种较少，应用不多。

2.2　炸药生产工艺

2.2.1　压制炸药生产工艺

压制炸药的成形方法主要是压制造型粉，所以又称压装炸药。造型粉压装炸药的制备工艺有数十种，比较常见的有直接法、溶液水悬浮蒸馏法、水悬浮－熔融包覆法、溶液悬浮沉淀法、溶液混合蒸馏法、共沉淀法、聚合包覆法等。

1）溶液水悬浮蒸馏法 溶液水悬浮蒸馏法炸药生产工艺流程，简称黏浆法，如图6.9-4所示。首先将高分子等黏结剂溶解在适当的有机溶剂中，为了加快溶解，常常进行加热和搅拌，得到黏稠状溶液。在混合器中加入水和炸药，搅拌形成水浆液。在室温或较高温度下把上述黏稠状溶液加到水浆液中，溶液既可以为室温也可以预热，通过搅拌形成黏浆液。升温蒸出溶剂，然后降温，停止搅拌，进行过滤、洗涤、干燥和筛选，最后得到成品。例如：在一个装有搅拌器和加热装置的溶解器中，加入20～50 g尼龙66和500 g丁醇，在65～70℃下搅拌，溶解后形成黏稠状溶液。在10L混合器中，加入2 000 g水和470 g二氨基三硝基苯，调整搅拌速率为500～600 r/min，把这个水浆液升温到70～75℃，然后加入尼龙溶液，适当调整搅拌速率，使尼龙溶液均匀地混入到水浆中，并使黏结剂黏结到炸药的表面上。通过搅拌使粒度满足要求，蒸出丁醇，冷却到50℃，然后进行过滤、洗涤和干燥，得到坚固的颗粒。

此种黏浆法（标准黏浆法）炸药生产工艺，最近几年又有所改进，即将炸药同黏结剂的溶液先混合均匀，然后把这种混合物加到搅拌着的水中，水温既可以是室温也可以是较高温，混合以后的操作同以上流程。国外文献把这种方法叫做改进黏浆法或反黏浆法。特别适用于机械加工废屑或其他废药的回锅处理。

本方法的优点是操作简便、生产安全并且易于大量生产，生产数量可以任意变更，如小型研究可以每次做10 g量，大型生产每次可生产1 t以上。所用的黏结剂主要是高分子化合物及其助剂，但也可以采用蜡类等低分子黏结剂和钝感剂。本方法适用性广，是国内外应用最多的方法。它除了生产混合炸药造型粉外，还可以生产含硝化纤维素的球形发射药。它生产的产品质量较好，粒度均匀，粉尘较少，颗粒密实。本方法的缺点是操作时间较长，因操作是间歇式的，导致效率不高，所用设备较复杂，同时要消耗一些溶剂，使之成本较高。另外，由于在溶剂蒸馏过程中，悬浮物较黏，易于在混合器内壁和搅拌器上结成痂皮，清除时有一定危险性。本方法要求炸药不溶于溶剂，但找到这样一种完全不溶解炸药的溶剂是十分困难的，如果溶剂溶解炸药，在蒸馏之后会出现一些未包覆在颗粒内的细粉。

2）水悬浮－熔融包覆法 其工艺流程图见图6.9-5。首先将炸药和水加到混合器中，搅拌形成水浆液，并加热使温度高于黏结剂或钝感剂的熔点。其次，将黏结剂熔化，并把它加入上述水浆液中，在搅拌下降温，使水温低于黏结剂的熔点，最后停止搅拌，进行过滤、洗涤和干燥，得到产品。例如：在适当的混合器中加入60份太安和300份水，在搅拌下升温到95℃，加入10%的蓖麻酸钠水溶液6份，在搅拌下慢慢地加入6份熔化蜡，蜡的熔点为62～63℃，降温到50℃，进行过滤、水洗涤和干燥，得到造型粉。

本方法比较古老，适用于制造蜡钝感的造型粉，如低熔点黏结剂包覆高级炸药（蜡、梯恩梯和环氧树脂等），操作简便，设备简单，生产安全，易于大量生产。

3）溶液悬浮沉淀法 其工艺流程图见图6.9-6。首先把黏结剂溶于溶剂，制成黏稠的溶液，然后按两种过程进行沉淀。其一把炸药与水搅拌制成悬浮液，缓慢加入溶液，因为黏结剂不溶于水与溶剂的混合物，所以它沉淀出来并粘在炸药的晶体上形成颗粒。其二把炸药与上述溶液混合成悬浮液，然后加入水，因黏结剂不溶于溶剂与水的混合物，所以黏结剂析出并把炸药黏结成颗粒。例如，把尼龙先溶于甲醇制成黏稠的溶液，在搅拌下加入奥克托金，把混合物加热到约45℃，将约等于甲醇体积的水快速地加到上述混合物中，搅拌速率约为275 r/min，经过短时间的混合之后再加入一些水，水量稍多于甲醇体积的一半，这时尼龙溶液沉淀形成的软凝胶开始收缩，并把奥克托金粘住，形成小颗粒并开始下沉，小粒逐渐粘连增大，当颗粒达到要求时，加入大量水，使物料降温并防止颗粒继续增大，过滤、洗涤、干燥后即可得到某炸药的造型粉。

本方法操作周期短，操作步骤简单，易于大量生产。由于有大量水存在，所以生产安全，适用于混合炸药生产。但由于在沉淀过程中使用了大量溶剂，所以溶剂难于回收。

4）溶液混合蒸馏法 其工艺流程图见图6.9-7。

首先将高分子黏结剂和钝感剂溶于适当的有机溶剂，形成黏稠的溶液，放入适宜的混合机中，加入炸药，把混合机密封后，开动搅拌机，并进行升温，利用真空冷凝装置把溶剂蒸出和回收，在蒸馏后期，搅拌作用可以将黏稠的物料粉碎成小颗粒。例如：把1 060 g聚苯乙烯溶解在4 000 mL甲苯中，完全溶解之后加入305 mL邻苯二甲酸二辛酯。把上述溶液加到夹套式混合机内，并用500 mL甲苯把溶液配制容器洗净，把洗涤液也加到混合机中，然后加入13 653 g黑索金，盖好密封盖。开动遥控搅拌机，并把热水通入夹套升温，经10 min温度达70℃。开动真空泵，随着溶剂不断蒸出，体系的黏度不断增大，大约过20 min，混合物突然破碎成一些小块，继续加热和搅拌10～20 min，可以把混合物破碎成较小的颗粒并且把残余溶剂蒸出，停止抽空和搅拌，取出产品。全部操作大约需用1 h。

本方法生产周期短，生产率高，操作简单，工序较少，可以不用干燥设备，因此，容易大量生产，混合功率较大。缺点是产品均匀性不好，既有大粒又有细粉，颗粒表面粗糙，包覆较差，现在国内外已使用较少。

2.2.2 热固性炸药生产工艺

热固性炸药的制备工艺有数十种，比较常见的有挥发法、混合－浇铸－熟化法、浇铸法、钝感浇铸法、挤压或注射成形法、压制法、真空浸渍法、分散液混合法以及溶液混合法等。本文简要介绍几种。

1）挥发法 这种方法，仅适用于小型研究。操作过程是先把高分子及其助剂溶于溶剂，接着加入爆炸组分和金属粉进行混合，爆炸组分也可以溶于溶剂，然后把混合物转移到盘子中，经过较长时间挥发，最后得到产品。本方法虽然简单，但是难以制造大型产品，也难以回收所使用的大量溶剂，产品成本较高。

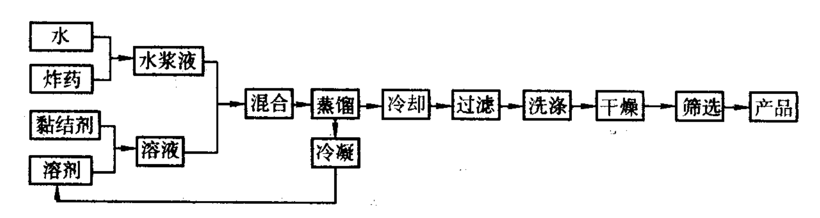


图6.9-4 溶液水悬浮蒸馏法炸药生产工艺流程

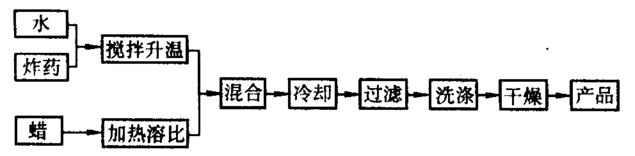


图 6.9-5　水悬浮－熔融包覆法炸药生产工艺流程

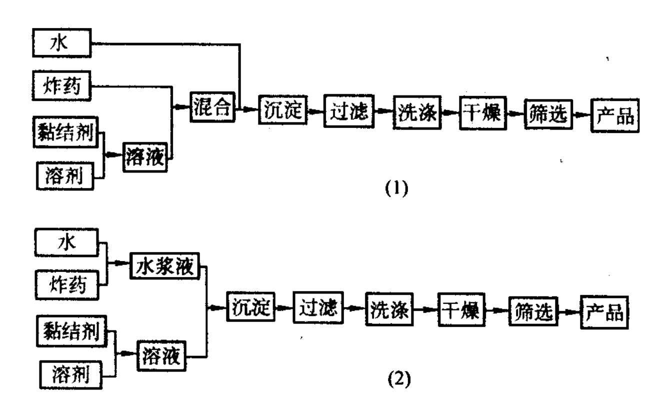


图 6.9-6　溶液悬浮沉淀法炸药生产工艺流程

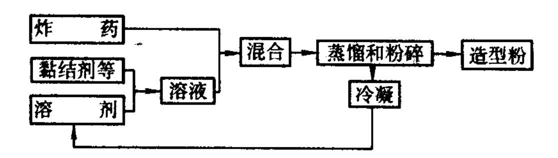


图 6.9-7　溶液混合蒸馏法炸药生产工艺流程

2）混合-浇铸-熟化法　其工艺流程图如图 6.9-8 所示。本方法只适用于热塑性黏结剂，应用较少。操作过程是先将粒状或粉状高分子均匀地分散在增塑剂内，由于温度低和时间短，高分子只是表面润湿，尚未来得及溶解。接着加入高级炸药，进行混合形成浆液，把它浇铸到模具内，然后将模具加热进行熟化，使高分子和增塑剂互溶，形成坚固的产品。例如：把 20 份球状硝化纤维素加到 20 份硝化甘油中，搅拌均匀，然后加入 60 份黑索金，把混合物浇铸到模具内，升温使硝化纤维素溶于硝化甘油，使它们发生胶化，冷却即得产品。在整个制造过程中没有化学反应，操作简单。

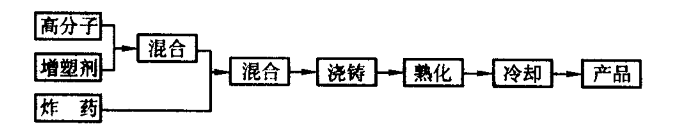


图 6.9-8　混合-浇铸-熟化法炸药生产工艺流程

3）浇铸法　其操作工艺流程图见图 6.9-9。本方法应用很多，其主要操作过程是：首先将液态黏结剂及其助剂和炸药组分混合均匀，得到一种粒度不大的黏浆液，然后把它浇铸成形，最后进行固化得到产品。例如：在立式旋转式混合机中加入 16.05 份端羧基的聚己二酸—缩二乙二醇酯，它是一种液态预聚物，再加入 12 份铝粉，3.95 份双酚 A 的二缩水甘油醚，1.5 份二苯氨基甲烷，0.5 份硬脂酸镁和 1 份重铬酸钾，混合 15 min 后，加入 65 份硝酸肼，再混和 1 小时。把混合物进行浇铸，在 50℃左右固化 96 h，能量高于注装梯恩梯，产品的力学性能良好。

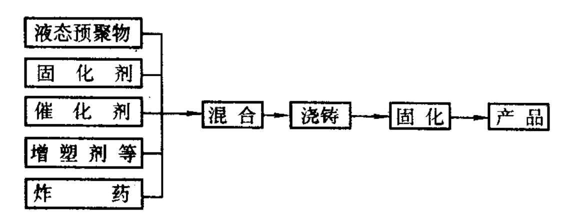


图 6.9-9　浇铸法炸药生产工艺流程

本方法适用液态黏结剂，可以得到力学强度、耐水性和耐热性都优良的产品。有些产品可以不用包装，既经济又坚固。因为不使用有机溶剂，既降低了生产成本、改善了劳动条件，又减少了环境污染。另外，浇铸过程常常不需施加外力，操作比压装或压缩成形安全。但是，因为浇铸工艺本身要求混合物不能太黏，炸药含量高会提高黏度，故此法炸药含量比压装药少，一般在 85% 以下；采用特殊工艺虽然可以增加一些炸药，但操作麻烦。因为有些树脂适用期短，混合后必须立即成形，给操作带来困难。混合过程中若含有不安定因素，如主炸药感度较高，就更应小心操作。

热固性炸药广泛采用浇铸法进行生产，产品综合性能较好，应用广泛。

4）钝感浇铸法　处理大量干燥炸药是危险的，所以，大量生产中采用浇铸法是不行的，必须增加一个钝感过程。先以水作分散介质，把炸药用一部分黏结剂进行包覆和钝感，并进行干燥。接着把它同其余的黏结剂和催化剂混合，通过加压和抽空去掉空气，然后加入固化剂，经过短期混合，进行浇铸成形。在浇铸时，如果模具形状复杂或者长径比太大，应当进行真空浇铸，最后进行固化即得产品。以某炸药为例，其生产流程图见图 6.9-10（HMX 为奥克托金）。

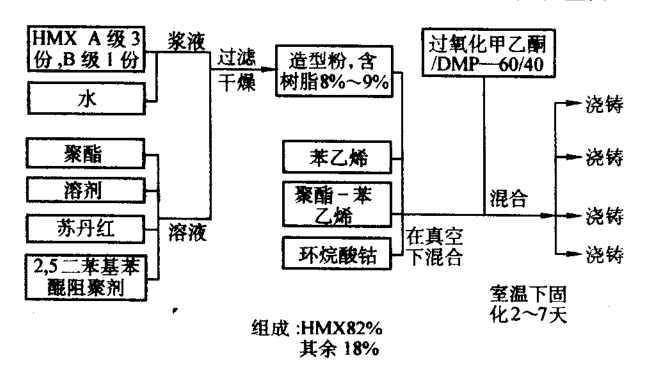


图 6.9-10　钝感浇铸法炸药生产工艺流程

5）挤压或注射成形法　这种方法的主要操作是：先把液态黏结剂、引发剂或固化剂、增塑剂和炸药混合均匀，得到一种具有中等黏度的悬浮液，然后把它在不大的压力下挤压或注射成形，最后进行固化或聚合得到产品，又称为压伸浇铸炸药。例如：在一个立式浆叶型混合机中，加入 70 份奥克托金，20 份丙烯酸二硝基丙酯，7 份4,4－二硝基戊酸乙酯，1 份二甲基丙烯酸酯类交联剂和少量的过氧化二苯甲酰进行混合。把混合物三次通过辊压机进行碾磨混合，然后进行去气，把它放在 0.35～1.4 MPa的压力下，通过活塞式或压伸型机器注射到模具中，模具长 100 cm，直径为 2.5 cm。为了减少气孔和收缩，在加压下进行固化，即先从喷嘴的最远处开始加热，使产品分区逐渐交联，由于压力的存在，已经固化的部分因收缩出现的空隙立即被未固化的糊状物填满。经过 2 小时，产品已基本交联。其操作工艺流程图见图 6.9-11。

此法适于生产形状复杂和直径较小而长度大的产品。



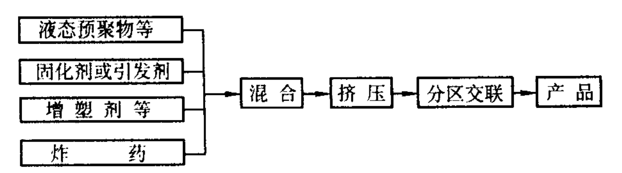


图 6.9-11 压伸浇铸炸药生产工艺流程

6) 压制法 本法的主要操作过程是先将液态黏结剂、固化剂、引发剂、增塑剂和炸药混合均匀，得到一种很黏稠或较松散的混合物，然后把它进行模压或静液压制，最后进行固化或聚合，得到产品。例如：把不饱和聚酯树脂 100 份，有机过氧化物（BPO 等）1～2 份和环烷酸钴 1～2 份进行混合，在这以前，不饱和聚酯树脂已经先用苯乙烯等单体溶解稀释。把奥克托金和上述混合物以 95/5 的比例进行混合，树脂把炸药晶体润湿，降低了炸药的感度并且改善了它的流动性，然后把混合物压制成形，得到具有良好力学性能、抗压强度的药柱。其流程图见图 6.9-12。

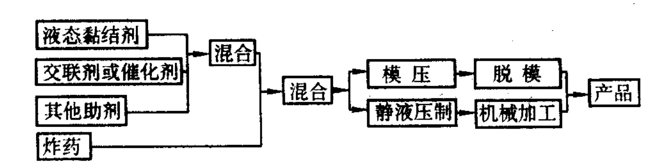


图 6.9-12 压制法炸药生产工艺流程

此方法的优点是能制造炸药含量高的混合炸药，甚至可高达 95%～99%，这是以上几种方法无法实现的。而且，产品的密度比浇铸法和挤压法高，密度均匀性良好。

2.2.3 塑性炸药生产工艺

塑性炸药生产工艺主要有造型粉捏合法、造型粉塑化法、湿混合-轧制-混炼法、挥发法、混合胶化法、捏合法 6 种方法，其中大部分是物理方法，个别方法含有化学反应，即加入炸药后有硫化和固化等反应。造型粉捏合法和造型粉塑化法是首先制备造型粉，然后用混合和胶化等方法制成产品。挥发法是首先制备溶液或悬浮液，然后把溶剂挥发。其余三种方法都是以混合过程为基础，如果大量生产，可使用机械设备进行混合，小型试验可以用手工或其他适宜方法进行混合。这些方法各有千秋，其中造型粉捏合法、造型粉塑化法和混合胶化法应用较多。

在研究和生产塑性炸药时，选择方法是很重要的工作。在选择方法时，除了应当考虑到安全生产和充分利用现有的设备以外，还应当考虑到原材料的性能、配比和生产量。

1) 造型粉捏合法 本方法操作简单，生产周期短，生产量可大可小，操作安全，产品均匀性良好，但是溶剂毒性大，捏合过程要注意安全。其操作过程是：先用黏浆法制备造型粉，然后将造型粉捏合成塑性炸药。例如：在大型溶解机中加入 385.6 kg 甲苯，加热到 75℃，加入切成小块的聚异丁烯 25.4 kg，通过保温和搅拌，使聚异丁烯溶解，形成溶液。加入 60.3 kg 癸二酸二辛酯和 17.7 kg 马达油，经过充分混合，把溶液移入储存罐中。在大型造粒机内加入 9 072 kg 水，加入 A 级黑索金 91.7 kg 和 B 级黑索金 340.2 kg，搅拌形成水浆液，并升温到 75～80℃。以适当速度加入上述溶液，在适当搅拌下升温到 99～100℃，然后再冷却到 50～60℃，经过抽吸过滤，得到比较潮湿的造型粉。经过干燥和捏合，得到腻子状的塑性炸药。其生产流程图见图 6.9-13。

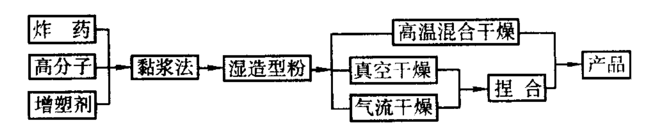


图 6.9-13 造型粉捏合法炸药生产工艺流程

2) 造型粉塑化法 先将炸药和黏结剂制成造型粉，经干燥得到较硬的颗粒，把造型粉同增塑剂混合，使之发生胶化，得到产品。若胶化较难，可适当加热。例如：把 66 份太安、3.6 份工业硝化纤维素（含氮 11.9%）和 0.4 份爆胶型硝化纤维素用水润湿，在混合器中加入水和上述湿混合物，再加入 15 份二硝基仲丁苯进行混合，硝化纤维素逐渐同液态芳香族硝基化合物胶化，形成小颗粒。把混合物过滤和干燥，得到造型粉。在适当的混合机中，加入上述造型粉和 15 份二硝基仲丁苯，经过充分混合，硝化纤维素同二硝基仲丁苯完全互溶，并且同太安形成均匀混合物，即为成品。它的爆速为 7 000 m/s，威力是爆胶的 84%，用 6 号雷管可以起爆。其工艺流程见图 6.9-14。

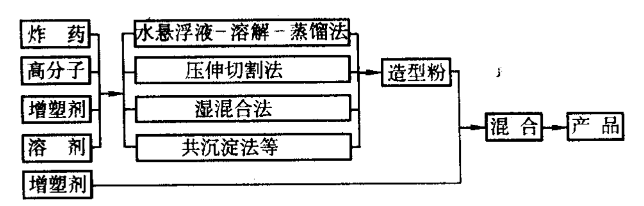


图 6.9-14 造型粉塑化法炸药生产工艺流程

3) 混合胶化法 本方法适用于生产爆胶、胶质代那买特、硝酸铵代那买特和改性胶质炸药。操作工序少，易于大量生产，但是混合和装药过程必须注意安全，防止发生事故。下面以实例说明：在适当的混合机中加入硝化甘油、硝化纤维素和固体组分，混合 10 min 到 1 小时，硝化纤维素已溶解或均匀地分散到硝化甘油中，混合过程中混合物黏度不断增加。把混合物装入压伸机进行挤压，得到圆柱形炸药，经过切割和包装，得到胶质和半胶质炸药的制品。其工艺流程图见图 6.9-15。

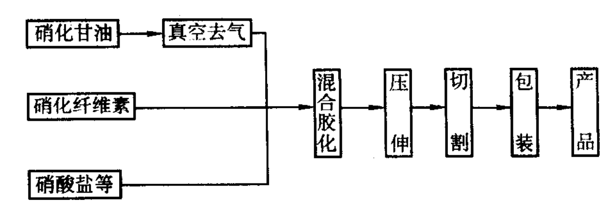


图 6.9-15 混合胶化法炸药生产工艺流程

2.2.4 挠性炸药生产工艺

挠性炸药生产工艺有混合造粒-机械成形法、湿混合造粒－机械成形法、造型粉机械成形法、挥发法、浇铸－胶化法、混合－机械成形法、混合－压延－烧结法、造型粉成形硫化法、混合成形固化法等，其中混合造粒－机械成形法、湿混合造粒－机械成形法、造型粉机械成形法和造型粉成形硫化法相似，都是先制备造型粉，然后进行成形，只是后一种方法包含了一个硫化工序。挥发法和混合－压延－烧结法相似，都是先制备一种糊状混合物，然后用适当的方法成形。混合成形固化法和混合－机械成形法相似，但是前者包含化学反应，如单体的聚合、橡胶的硫化和树脂的固化。在这些方法中，应用较多的是造型粉机械成形法、混合－机械成形法、混合成形固化法。现将这些方法示意于图 6.9-16 中。

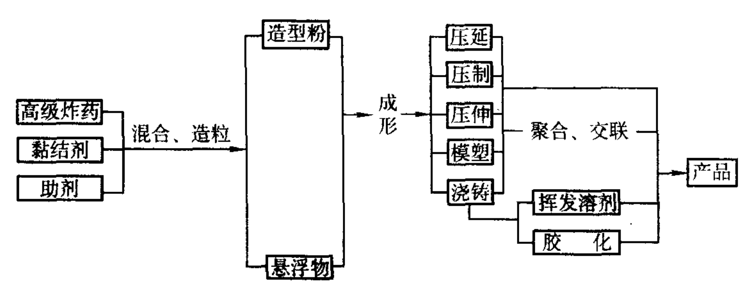


图 6.9-16 挠性炸药生产工艺流程

2.2.5 低密度炸药生产工艺

这类炸药的特点是密度低，因此爆速、爆压和威力等都较低，主要用于工业爆破。其生产工艺主要有混合法、浸渍－沉淀法、热膨胀法、鼓气法、鼓气固化法、化学发泡法、化学发泡－固化法、浸溶法以及蒸发法。前4种方法是物理过程，没有化学反应。后5种方法含有发泡剂分解、固化和硫化等化学反应。

前7种方法的特点是：先形成高黏度混合物，然后用适当方法产生气泡，它被高黏度混合物包住，最后得到产品。其制造过程见图6.9-17。

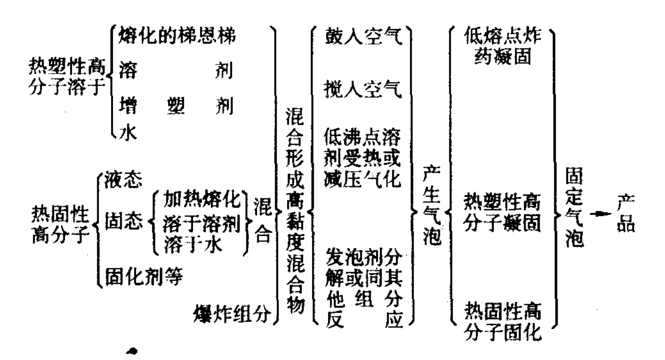


图 6.9-17 低密度炸药生产工艺流程

后2种方法是先制造一种密度较高的炸药，然后去掉其中某一组分，则形成低密度炸药。

以上9种方法都各有其优缺点，其中第一种方法应用较多。

2.3 高分子炸药配方

炸药配方设计的基本思想是要以武器对炸药的战术技术指标要求为前提，综合考虑炸药的其他性能要求，突出重点，兼顾一般。在现代武器用炸药的设计中，要将安全性放在重要地位，降低易损性，提高在现代战争环境下的生存能力。

不同武器不同弹种，对炸药的性能要求是不同的。从使用的角度考虑，对炸药的基本性能要求主要包括能量、密度、安全性、安定性、力学性能、存储性能等。此外还要考虑研制配方的工艺性、经济性、环保等方面的要求。一般情况下，很难获得全部指标都十分理想的炸药配方，因为各项指标之间存在着矛盾，如能量与安全之间、全面使用性能与经济之间、产品质量与工艺性之间等，都存在着矛盾。因此，设计者只有根据使用要求，在确保主要性能的前提下，通过综合平衡和调节，完成配方设计。

3 高分子固体推进剂

3.1 推进剂分类

固体推进的分类方法颇多，可以按能量级别分为高能、中能和低能推进剂，也可以按使用性能特征分为有烟、少烟、无烟推进剂，但目前普遍采用的是按黏结剂的结构特征加以分类，将固体推进剂分为双基推进剂、复合推进剂两种。

3.2 推进剂组成

推进剂是火箭发动机的能源和工质，稳定可靠、有规律地进行燃烧反应并释放出大量做功的气体物质是对所有推进剂的基本要求。因此在选择推进剂成分及确定配方时要根据火箭发动机的性能指标要求并结合各种组分的物理化学性能的特点来选择，然后通过合理的设计和大量的实验加以确定。配方设计是推进剂研究中的一个重要步骤，是获得性能良好的推进剂的关键。其主要过程是根据推进剂中的黏结剂、氧化剂、金属燃料等主要成分物理化学（主要是反应热力学）性质进行热力学计算分析，再通过成分间化学相容性（包括互溶能力）的筛选，然后再进入性能调试。

3.2.1 双基推进剂组成

根据其作用功能，双基推进剂的组分可以分成五大类：含能组分、工艺助剂（使工艺容易进行）、化学稳定剂、燃速添加剂以及其他特殊目的用添加剂五部分。

1）含能组分　双基推进剂中含能的基本成分主要是硝化纤维素（40%～70%）和硝化甘油（15%～41%）。当涉及到一些特殊用途时，其他含硝基的化合物有时也采用，例如硝基胍被用作冷却剂或燃烧降速剂，或用二缩三乙二醇二硝酸酯或丁三醇三硝酸酯全部或部分取代硝化甘油。双基推进剂的制造过程就是要利用胶凝化过程将这两种组分均匀地结合起来，即渗入硝化纤维素大分子网络中的硝化甘油分子与这些聚合物中的原子或基团之间的相互作用。

2）工艺助剂　这种添加剂是使制造工艺得以顺利进行所必须的，它们主要是一些能促进胶凝化过程的惰性增塑剂。典型用量为推进剂的0%～10%，通常为了降低硝化甘油的感度使之达到安全处理的目的，采用的是邻苯二甲酸二乙酯（邻苯二甲酸二丁酯）或甘油三醋酸酯，这样推进剂的力学性能也会得以改善。另外，为了操作方便，还采用很少量（低于0.1%）的其他助剂，例如在某些推进剂生产中加入石墨可改善浇铸药粒的流动性。

3）化学稳定剂　双基推进剂中的硝酸酯，其分解速率与时间和温度有关。这种分解对应于$O-NO_2$键的断裂，并放出氧化氮。如果不加稳定剂，则分解产物对分解反应速率有催化作用，使分解速率加快。如果加入了稳定剂，则分解反应就可以被控制。所用的稳定剂通常都含有一些能通过取代反应使氧化氮得以吸收的苯核。如二乙基二苯脲既是一种稳定剂，又是硝化纤维素的一种增塑剂。再如，也可根据实际需要加入2－硝基二苯胺、N－甲基对硝基苯胺、间苯二酚以及2－甲氧基萘和三甲氧基苯等。

4）燃速添加剂　又称弹道改良剂、燃速催化剂或平台剂，目的是降低燃烧对压强波动的敏感性和提高燃速。因为双基推进剂的燃速随压强的变化很大，它们在火箭发动机中



燃烧时，只要受到很小的扰动就会造成压强的显著变化。因而燃面的偶然增大就会引起过压，并可能导致火箭发动机的爆炸。加入这些添加剂可使燃速（在一个给定的压强范围内）不随压强变化而变化，这就是平台效应。之所以称为"平台"效应，是因为这时的燃速－压强曲线呈平台状。具有这种平台曲线的推进剂，其优点是显著的。此外，这些燃速添加剂通常都能降低燃速变化的温度系数，因此，减小了在很宽温度范围内发动机性能的变异。

最广泛使用的弹道改性剂是铅盐，例如，二价硬脂酸铅、中性硬脂酸铅、水杨酸铅、辛酸铅、二羟基苯甲酸铅以及碱性氧化铅（PbO）和中性氧化铅（Pb_3O_4）。这些添加剂能影响推进剂的能量水平、燃速、工作压强范围和制造工艺，因此，它们的使用和用量要取决于所要求的性能，而且不同配方互有区别。

为了增强其他催化剂的作用，可以在推进剂里加入一些含铜化合物，最常用的含铜添加剂有水杨酸铜、辛酸铜、氧化铜和亚铬酸铜。

另外，虽然乙炔黑本身并不具有催化作用，但是，当它与其他催化剂（例如铅盐或铜盐）组合使用时，效果会变得很好，所以受到广泛使用。

5）其他添加剂　特种火箭发动机或者发动机设计具有一些特别的特性时，可能要求加入一些其他的添加剂。例如，不管燃烧室的结构怎样，燃速必须是稳定的，这就会要求在燃气中必须存在有固体颗粒，可用难熔颗粒衰减声振不稳定燃烧效应。主要的粒状抑制剂是氧化锆、硅酸锆和碳化锆，也可以采用其他化合物，例如碳化钨和碳化硼。

从制导或羽烟信号提出的特殊需要，则会要求排出的燃气不得发生二次点燃现象，闪燃抑制剂可以用来满足这一要求，如加入水晶石、草酸钾等等。

3.2.2　复合推进剂组成

复合推进剂一般由氧化剂、燃料、黏结剂等组成。

1）氧化剂　氧化剂是推进剂的一种主要组分，约占60%～80%，其作用是在燃烧过程中提供所需的氧，并且通过其粒度大小的级配可以控制推进剂的燃烧速率。因此，要求氧化剂应具有足够高的有效含氧量，并具有尽可能高的生成焓和尽可能高的密度，分解时产物应为气体，在加工、储存时物理化学安定性好。现用的氧化剂多为无机盐，如高氯酸铵、硝酸铵等。在高能推进剂中，还使用硝铵炸药如奥克托金和黑索金。

应用最为广泛的是高氯酸铵，它的密度大，热稳定性好，分解产物都是气体，含有大量的氧。缺点是燃烧产物中生成 HCl 气体，在火箭发动机的排气羽烟中形成大量可见的白色烟雾，容易暴露导弹的飞行轨迹。

奥克托金和黑索金是推进剂中获得较为广泛应用的高能硝铵炸药，它们具有生成焓高、密度大、燃气无烟等优点，可以显著提高推进剂的能量水平和降低排气羽烟特性。近年来研究较有应用前景的氧化剂还有高能量密度化合物六硝基六氮杂异伍尔兹烷和二硝酰胺铵，这些新型高能氧化剂的生成焓、密度和燃气情况都优于目前已有的氧化剂。

2）燃料　为了提高推进剂的能量水平，可以在推进剂配方中加入燃烧时能释放出大量热量的物质，以提高燃烧温度而获得高的比冲量和特征速度。适合于作高能燃烧剂的物质有轻金属和它们的氢化物，目前广泛使用的轻金属为铝粉，它在推进剂配方中是一种多用途的燃料。在某些特殊配方中还可以使用硼、镁和锆等。

3）黏结剂　黏结剂是一些可将推进剂的其他成分黏结成性能均匀的整体并赋予理想力学性能的高分子化合物，在固体推进剂中形成连续性的基体，并在燃烧过程中提供 C、H、N 等可燃元素以释放能量和工质。目前广泛使用的黏结剂包括可增塑的热塑性大分子和可通过固化交联反应形成弹性体的热固性高分子两大类，前者如硝化纤维素、聚氯乙烯、由硬段与软段组成的热塑性弹性体等。后者有聚硫橡胶、聚氨酯、聚丁二烯、聚醚等。黏结剂的性质对推进剂的工艺性质、力学行为以及能量水平都有重要影响。

理想的黏结剂应具备下列基本条件：

① 与推进剂其他组分相容性良好；

② 本身有较好的物理化学安定性；

③ 有较低的玻璃化温度；

④ 有较高的生成焓；

⑤ 对热塑性黏结剂，要可容纳高的增塑剂体积分数，对热固性黏结剂则应可容纳尽量高的固体含量，而且其固化反应官能团的反应能力适中，副反应少且不释放任何气体；

⑥ 所有的黏结剂在使用中应该安全、毒性小。

复合推进剂的黏结剂主要由液体预聚物、交联剂、增塑剂以及其他添加剂组成。

预聚物约占黏结剂的70%～80%，能与交联系统进行化学反应，它决定黏结剂的主要性能，这些性能可以由聚合物链的本性或者端基官能团的性质演变而来。常用端羟基聚醚和聚酯、端羧基聚丁二烯和目前广泛应用的端羟基聚丁二烯。

交联剂的功能是把预聚物分子连接起来，因此，必须合适地选择交联剂官能团与预聚物官能团的反应活性的匹配关系。例如：聚氧化丙烯二醇的官能团是仲羟基，最好选用反应活性大些的芳族异氰酸酯，而带伯羟基的交联剂应该用反应活性较低的脂肪族或脂环族二异氰酸酯交联，例如异佛尔酮二异氰酸酯。

增塑剂是一种基本的辅助性组分，作用是降低药浆的黏度，以使生产变得容易进行，同时也能影响推进剂的力学性能。在典型的条件下，增塑剂是一种不与聚合物发生反应的油状物，即一种真正的稀释剂，其作用是将聚合物分子链隔开，因此使得液态条件下和交联状态下分子链之间的相互作用减弱。常用的增塑剂大多数为多元酯类，如壬二酸二异辛酯、癸二酸二异辛酯、壬酸异癸酯、聚异丁烯及邻苯二甲酸二辛酯。

其他添加剂是按照人们的要求改变推进剂的功能的一些物料，其用量只为黏结剂的百分之几，如燃速改性剂、表面改性剂、黏结剂－填料键合剂、催化剂等等。

编写：李　敏（中北大学）
李　江（兴安化学材料厂）



第 10 章　环境敏感高分子

1　概述

环境敏感高分子材料即机敏性高分子材料或刺激响应型高分子材料，也称为智能高分子材料，是具有传感、处理和执行功能的新材料，能响应外界环境微小物理或化学刺激（如温度、酸碱度（pH 值）、离子、电场、溶剂、可见光、红外线、紫外线、应力、磁场等），使其分子结构和物理性能发生变化。变化的方式有相变、形状变化，光学性能变化、力学性能变化、电场变化、体积变化、表面能变化、反应和渗透速率变化以及识别性能变化等。

环境敏感高分子材料分为以下几类：①智能凝胶；②温敏性高分子；③刺激响应高分子水溶液；④智能高分子膜材料；⑤载体表面刺激响应高分子材料。

2　智能凝胶

2.1　分类

1）凝胶　凝胶是一种广泛存在于生物体内的物质，如海参，其身体的大部分是由水和凝胶组成，同时它也与人们的日常生活紧密相关，诸如隐形眼镜、尿不湿等皆可从凝胶制得。简而言之，凝胶是介于固体和液体之间，由溶剂和具有三维网络的高分子共同组成的分散体系。

2）凝胶的分类　凝胶种类很多，根据来源，可以分为天然凝胶和合成凝胶。例如，蛋白质、琼脂、果冻都属天然凝胶。人的眼角膜、晶状体内均含有凝胶。以高吸水树脂为代表的合成凝胶则在过去几十年内，随着经济的发展，得到大规模运用。

依据凝胶中高分子的交联方式，则分为化学凝胶和物理凝胶。化学交联是通过共价键将高分子链段连接起来。合成凝胶一般是在高分子合成过程加入交联剂聚合得到。而由氢键、配位键等结合起来则是物理交联。大多数天然凝胶是依靠高分子内的氢键形成交联结构的。

按照凝胶尺寸大小还可分为微凝胶、纳米凝胶等。

根据溶剂类型则可以分为有机凝胶和水凝胶。绝大多数天然凝胶和合成凝胶都是水凝胶。合成的高分子水凝胶是由亲水的均聚物或共聚物组成的水膨胀网络体系。由于类似于天然组织的高吸水性、弹性和生物适应性，在生物医学和药学领域发挥重要作用，可以将之细分为无定形、半结晶、氢键结构、超分子结构和凝胶聚集体。

3）凝胶的性质　凝胶由于液体被高分子网络封闭在其中，一般来说是柔软而富有弹性的，其性质很大程度上取决于高分子网络的结构，溶剂的性质、溶剂与高分子之间的相互作用。

溶胀现象是凝胶的重要特征，一般经历三个过程：①溶剂分子扩散进入高分子网络；②溶剂化作用使得高分子链段松弛；③高分子链段向三维空间伸展。研究表明凝胶的溶胀取决于两种趋势的平衡：一方面，溶剂分子进入高分子网络中使其体积膨胀，大分子链呈伸展状态，构象熵值降低；另一方面，高分子分子链伸展，高分子网络受内部应力作用产生弹性收缩，促使凝胶体积减小。当上述倾向相互抵消时，凝胶处于溶胀平衡状态。若考虑化学势的影响，则可认为是在凝胶表面，由溶质浓度差产生的渗透压与由高分子网络弹性收缩产生的渗透压相互作用造成的结果。

高分子网络的交联程度越低，溶剂和高分子链间的亲和性越好，其体积膨胀现象越明显。

对高分子水凝胶而言，它具有三维网络结构，在它的大分子主链或侧链上有各种离子、极性基团和疏水基团。在溶胀过程中，一方面水力图渗入网络内，使其体积膨胀，另一方面膨胀使网络分子链伸长，从而产生收缩力而使体积收缩，当这两种相反方向的力相等时，就达到了溶胀平衡。高分子水凝胶的溶胀性质取决于其结构单元、构型、构象和聚集态、温度、压力以及水溶液的性质。溶胀的推动力是渗透压 P^0，根据 Flory－Huggins 理论得出如下公式：

$$P^0 = P_1^0 + P_2^0 + P_3^0 \qquad (6.10\text{-}1)$$

式中，P_1^0 为分子链与水相互作用项；P_2^0 为高分子水凝胶内外离子浓度差项；P_3^0 为三维网络的橡胶弹性项。

而

$$P_1^0 = -RT/V_m[\varphi_B + \ln(1-\varphi_B) + \chi\varphi_B^2] \qquad (6.10\text{-}2)$$

$$P_2^0 = RT(C_1 - C_2) \qquad (6.10\text{-}3)$$

$$P_3^0 = nRT[\frac{1}{2}(\varphi_B/\varphi_{B0}) - (\varphi_B/\varphi_{B0})]^{\frac{1}{3}} \qquad (6.10\text{-}4)$$

以上三式中，R 为理想气体常数；T 为热力学温度；V_m 为水的摩尔体积；χ 为高分子-水相互作用参数；φ_{B0} 为网络体积分数；φ_B 为无规高聚物链体积分数；C_1 为凝胶中离子浓度；C_2 为溶液中离子浓度；n 为 $\varphi_B = \varphi_{B0}$ 时单位体积组成链的数目。

溶胀比，一般指平衡溶胀比 S_R，是表征凝胶体积相变化的最基本的物理量，用公式表示为：

$$S_R = \frac{W - W_0}{W_0} = \frac{\Delta W}{W_0} \qquad (6.10\text{-}5)$$

式中，W_0 为干凝胶的质量；W 为凝胶在溶剂中溶胀平衡时的质量；ΔW 为溶胀平衡时凝胶净吸收的溶剂的质量。

有时也用溶胀后凝胶的体积（V）与干胶体积（V_0）之比 q 来表示溶胀的状况，q 称为溶胀（膨胀）度，用公式表示为：

$$q = V/V_0 \qquad (6.10\text{-}6)$$

弹性模量（E）也是表征凝胶性能的一个重要物理量，但是由于凝胶是机械强度较差的“软”“湿”体，所以经典力学仪器一般无法测定其弹性模量的变化。水凝胶的弹性模量和温度、交联度、溶胀度有关，当温度和交联度保持恒定时，弹性模量与溶胀度的关系为：

$$E = A\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{\frac{5}{3}} = Aq^{\frac{5}{3}} \qquad (6.10\text{-}7)$$

式中，q 为膨胀度；A 为弹性系数。

2.2　特性

1）智能凝胶　20 世纪 70 年代，美国麻省理工的田中丰一在与其同事研究聚丙烯酰胺凝胶时发现，冷却时胶体可以从清晰状态变成不透明状态，升温后恢复原貌。进一步的研究表明，溶剂浓度和温度的微小差异都可使得凝胶体积较之原来发生了突跃性变化，由此揭开了凝胶研究的新篇章。

能随溶剂组成、温度、pH 值、光、电场强度等外界环境变化，体积发生突变或某些物理性能变化的凝胶就称做智能凝胶（intelligent gels）。

2）智能凝胶的分类　智能凝胶通常是高分子水凝胶，它是一种具有亲水性但不溶于水的高聚物在水中溶胀而成。它在水中可溶胀到一平衡体积而仍能保持其形状。在外界环境条件刺激下，它可以发生溶胀或收缩。依据外界刺激的不同，智能凝胶可分为温敏凝胶，pH 敏感凝胶，光敏凝胶，



电场敏感性凝胶，压敏凝胶等。

根据环境变化影响因素的多少，又可将智能凝胶分为单一响应性凝胶、双重响应性凝胶或多重响应性凝胶，比如温度－pH 敏感凝胶、热－光敏感凝胶、磁性－热敏感凝胶等。

3) 智能凝胶的特性　高分子凝胶受到外界环境条件（如 pH 值、溶剂组成、温度、光强度或电场等）刺激后，其体积会发生变化，在某些情况下会发生非连续的体积收缩，即体积相转变，而且是可逆的。体积相转变产生的内因是由于凝胶体系中存在几种相互作用的次级价键力：范德瓦尔斯力、氢键、疏水相互作用力和静电作用力，这些次级价键力的相互作用和竞争，使凝胶收缩和溶胀。

体积相转变是研究大尺寸凝胶时所观察到的现象，而微观的小尺寸的体积变化是连续的。有研究者用激光散射技术研究聚 *N*－异丙基丙烯酰胺类水凝胶（PNIPAAm）的球形微凝胶（平均直径 0.1～0.2 μm）在不同温度下的溶胀行为，实验表明 PNIPAAm 凝胶微球发生连续的体积相转变，而一般宏观大尺寸凝胶观察到的却是非连续的体积突变。对这种现象的解释是在高分子凝胶中，存在分子量分布很宽的亚链，凝胶可看做由不同亚网络组成，每一个亚网络具有不同的交联点间分子量。当温度发生变化时，由长亚链组成的亚网络最先发生相转变，而不同长度亚链的亚网络将在不同温度下发生相转变，相转变的宽分布导致凝胶发生连续的体积相转变。由于大尺寸凝胶具有较高的剪切模量，少量长亚链的收缩并不能立即使凝胶尺寸变化，而随温度的升高，不同亚链收缩产生应力积累到一定程度时剪切模量不能维持凝胶宏观尺寸时，凝胶体积突然坍塌，所以大尺寸凝胶产生非连续相转变。而微凝胶的剪切模量较小，无法抗拒初始亚链收缩应力，所以发生连续的体积相变化。

由于凝胶的溶胀或收缩过程为扩散控制，凝胶溶胀或收缩的速率与凝胶的尺寸密切相关。田中丰一等根据聚合物网络在介质中协同扩散的概念，推导出凝胶溶胀或收缩的特征时间：

$$\tau = R^2/D \tag{6.10-8}$$

式中，*R* 为凝胶的尺寸；*D* 为协同扩散系数。

随聚合物浓度与交联密度不同，*D* 值为 10^{-7} cm²/s～10^{-6} cm²/s。由于 *D* 的数值很难增大 2 个数量级，为加快响应速率，降低凝胶尺寸是唯一有效的途径。

许多研究表明，高分子凝胶对刺激响应的速率可通过设计特殊类型的凝胶来加快，例如①制备多孔凝胶，如用 γ 射线辐照聚乙烯基甲基醚（PVME）水溶液，使微相分离和交联同时进行，而制成海绵状多孔结构的凝胶，由于它的结构细化，故伸缩响应速率加快；②采用具有悬挂链的凝胶，外界刺激时，因悬挂链一端可自由运动，而易于收缩；③引入亲水链或孔隙的凝胶，具有脱水通道。

2.3　种类

2.3.1　温敏凝胶

温敏凝胶发生体积相转变时临界转化温度称为低温临界溶解温度（LCST）。温敏凝胶对温度的响应有两种类型：一种是在温度低于 LCST 时呈收缩状态，当温度高于 LCST 时则处于膨胀状态，这类凝胶属于低温收缩型温敏凝胶；当温度高于 LCST 时呈收缩状态，则是高温收缩型温敏凝胶。实验表明，温度的变化影响了凝胶网络中氢键的形成和断裂，从而导致凝胶体积发生变化。

单一组分温敏凝胶存在两种不同的相态：溶胀相和存在于液体中的收缩相，凝胶响应外界温度变化产生体积相转变时，表面微区和粗糙度亦发生可逆变化。在原子力显微镜下对聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶海绵状微区结构的观察表明，凝胶的表面结构和粗糙度不仅取决于制备温度（低于或高于聚合物的相转变温度），而且与凝胶的状态（溶胀或收缩相）有关。表面粗糙度随温度的变化对应于宏观上的体积相转变。微区变化对温度可逆这一事实表明，这是本体相转变所引起的平衡相粗糙度的变化。

（1）聚丙烯酰胺及其共聚物温敏凝胶

含酰胺的温敏凝胶的主要品种有聚丙烯酰胺、聚 *N*-乙基丙烯酰胺、聚 *N*-异丙基丙烯酰胺、聚 *N*，*N*′-二甲基丙烯酰胺和聚 *N*，*N*′-二乙基丙烯酰胺等，这类水凝胶在低温与水的作用主要是氢键作用。温度升高后发生亲水作用，导致凝胶与水相互作用参数突变，从而使溶胀体积突变。温度继续上升时，由于网络中聚合物分子间亲和作用加强，相互作用参数又变小。因此，这类水凝结的温度响应原因是聚合物与水之间相互作用受温度影响所致。许多研究表明，单体 *N* 上烷基取代基的体积越大，取代基的数目越多，则所得聚合物凝胶的相转变温度 LCST 越低。

在这些温敏型凝胶中，聚 *N*－异丙基丙烯酰胺类水凝胶（PNIPAAm）是目前研究最多的、最详细的高温收缩型温敏凝胶。在温度低于 32℃时，由于水分子与 PNIPAAm 链段上的亲水的酰胺键形成氢键，大分子链段呈伸展状态，凝胶吸水发生体积膨胀，同时水分子在憎水的异丙基周围定向形成“冰山”结构，通过熵减降低体系的自由能。当温度升至 LCST 之上时，凝胶结构瓦解，亲水基团作用变小，而疏水基团间的反应占据主要地位，分子链构象收缩。通过肉眼就可观察到凝胶中水分被挤出，凝胶体积变小。

含 *N*－取代基丙烯酰胺的温敏型凝胶一般包括以下几类。①非离子型。这类水凝胶最常用的单体包括 *N*－丙基/异丙基/环丙基丙烯酰胺。PNIPAAm 就属于非离子型温敏凝胶，这类凝胶显著特点就是可以通过改变聚合物骨架中“亲水-疏水平衡”来改变 LCST。当温度升高时，聚合物疏水作用增强，而聚合物与溶剂之间的氢键被破坏，使凝胶收缩，反之则溶胀。②阴离子型。一般由 PNIPAAm 和甲基丙烯酸钠等阴离子单体共聚而成，其 LCST 的敏感温度范围与共聚单体的类型密切相关。由于阴离子相互排斥，当其含量增加，溶胀比增加，热缩温度提高，因此可用阴离子单体的量来调节溶胀比和热缩敏感温度。③阳离子型。阳离子型温敏聚合物凝胶通常用阳离子单体如甲基丙烯酸（2－二乙胺基）乙酯等与 NIPAAm 等共聚交联，可得到阳离子型温敏凝胶，同阴离子型热缩温敏水凝胶类似，调节阳离子单体的用量也可调节溶胀比和相变温度。④两性温敏水凝胶。这类水凝胶是由阳离子、阴离子单体和温敏性聚合物共聚而成的一类凝胶。如以 NIPAAm、丙烯酰胺－2－甲基丙磺酸钠、*N*－（3－二甲基胺）丙基丙烯酰胺制得的水凝胶即为两性温敏凝胶。这类凝胶的组成和溶胀比的关系比较复杂，改变阴、阳离子单体量，所引起的体积相变化不对称。

阴离子型温敏凝胶含-SO_3K 体系可获得大的溶胀比，例如用丙烯酸（3－磺酸钾）丙酯（SPAP）作为阴离子单体，NIPAAm 与少量交联剂 MBA 共聚制备的 P（NIPAAm－co－SPAP）凝胶溶胀比在 30 以上，敏感温度在人体温度（37℃）附近。

共聚单体的含量和结构也会影响温敏型凝胶温敏特性的变化。

由 *N*,*N*-二甲基丙烯酰胺（DMAAm）与 NIPAAm 共聚所得的聚合物，其 LCST 随 DMAAm 含量增加而升高，如表 6.10-1 所示。其原因是 DMAAm 酰胺的两个氢原子全部甲基化，不能形成氢键，而异丙基具有较大位阻也使酰氨基无法形成氢键；另一方面，甲基体积小于异丙基，使均聚物 PDMAAm 疏水性比 PNIPAAm 小得多；这两种作用皆会降低共聚物大分子间亲和力，所以使 LCST 有所提高。

表 6.10-1　单体 DMAAm 含量对共聚物 LCST 的影响

DMAAm（摩尔分数）/%	0	22.3	53.5	82.0
LCST	33.3	36.8	51.6	—

通过研究 *N*,*N*-二甲基丙烯酰胺与丙烯酸 C_1～C_4 烷基

酯共聚物水凝胶的溶胀行为，得出如下结果：随着丙烯酸酯含量的增加，水凝胶的相转变温度逐渐减小；同时，随着烷基体积的增大，相转变温度也不断减小。

(2) 含聚丙烯酰胺的互穿网络型温敏凝胶

聚丙烯酰胺的互穿网络共聚物（IPN）同样具有PNIPAAm的LCST特性，而且其溶胀收缩性能、机械强度、响应性更好。聚丙烯酸（PAAc）和聚*N*, *N*－二甲基丙烯酰胺（PDMAAm）互穿网络聚合水凝胶是常见的低温收缩型水凝胶。温度低于LCST时，PDMAAm链段上的酰氨基与PAAc上的羟基形成氢键，胶体体积收缩体积减小。温度高于LCST时，氢键遭到破坏，凝胶网络松弛，凝胶溶胀。互穿PAAc/PNIPAAm聚合物网络水凝胶，具有温度和pH双重敏感性。在酸性条件下，随温度升高，溶胀比上升。这是因为在酸性条件（pH值为1.4）下，温度较低时，PAAc网络的高分子链中羧基（—COOH）之间存在氢键作用，整个网络中PAAc链互相缠绕，呈收缩状态，而随着温度上升，这种氢键作用被削弱，缠绕的PAAc高分子链逐渐解开分散到水溶液中，导致整个网络的溶胀率也随之上升；另一方面，温度上升使高分子链疏水作用增强，产生收缩，促使整个水凝胶的溶胀比下降；两种作用的最终结果是，IPN水凝胶表现为"热胀"的温敏性。在弱碱性（pH值为7.4）时，在PNIPAAm的LCST（32℃）以下，由于PAAc充分伸展导致交织在一起的PNIPAAm分子链也过分伸展而与水充分接触，接近自由高分子链的伸展状态，IPN凝胶表现"溶胀"性，当温度上升至PNIPAAm的LCST时，PNIPAAm产生典型的相分离现象，即高分子链突然收缩（此时PAAc高分子链间相互作用较弱，不足以抵制PNIPAAm高分子链收缩），所以溶胀比急剧下降，表现出"热缩"性；当温度继续上升时，PAAc高分子链间距离减小，其中羧酸根之间的静电斥力增大，最后与PNIPAAm高分子链的收缩作用趋于平衡，使凝胶的溶胀比也趋于平衡。

(3) 其他性质改变的温敏凝胶

除体积变化的温敏凝胶外，还有温致变色的温度响应性凝胶。聚磺酸*N*, *N*－二甲基（甲基丙烯酰氧乙基）亚丙基胺凝胶（PDMAPS），其侧链上含有季铵阳离子和磺酸根阴离子。该凝胶存在一个高临界溶解温度（UCST）。低于UCST时，PDMAPS以折叠卷曲状态存在，发生相分离，凝胶不透明，高于此温度时，分子之间热运动使分子链伸展，浑浊的水溶液溶解。

GYOUNG等人报道了聚*N*－异丙基丙烯酰胺－乙烯基磷酸共聚物随温度变化，体系的透光性发生明显改变，见图6.10-1。

2.3.2 pH敏感性凝胶

pH敏感性凝胶是除温敏水凝胶外研究最多的一类水凝胶，最早是由Tanaka在测定陈化的聚丙烯酰胺凝胶溶胀比时发现的。这类具有pH响应性的水凝胶网络中大多含可以水解或质子化的酸性或碱性基团，如$—COO^-$、$—OPO_3^{2-}$、$—NH_3^+$、$—NRH_2^+$、$—NR_3^+$等。外界pH值和离子强度变化时，这些基团发生不同程度的电离和结合的可逆过程，改变凝胶内外的离子浓度；另一方面导致网络内大分子链段间氢键的解离和形成，引起不连续的溶胀体积变化，在一定离子强度下，相对应的平衡溶胀体积为极大值。

pH响应水凝胶的主要品种有轻度交联的甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸*N*, *N'*－二甲氨基乙酯共聚物、聚丙烯酸/聚醚互穿网络、聚（环氧乙烷/环氧丙烷）－星形嵌段－聚丙烯酰胺/交联聚丙烯酸互穿网络以及交联壳聚糖/聚醚半互穿网络等。

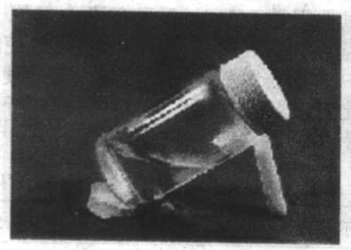
水凝胶发生体积变化的pH值范围取决于其骨架上的基团。当水凝胶含弱酸基团时，溶胀比随pH值升高而增大，若含弱碱基团，情况则相反。根据pH敏感基团的不同，可分为阴离子、阳离子和两性型3种pH响应水凝胶。①阴离子型。敏感基团一般是—COOH，常用丙烯酸及衍生物作单体，并加入疏水性单体甲基丙烯酸甲酯/乙酯/丁酯（MMA/EMA/BMA）共聚，来改善其溶胀性能和机械强度。②阳离子型。敏感基团一般是氨基，如*N*, *N*-二甲基-氨乙基甲基丙烯酸酯、乙烯基吡啶等，其敏感性来自于氨基质子化。氨基含量越多，凝胶水合作用越强，体积相转变随pH值的变化越显著。③两性型。大分子链上同时含有酸、碱基团，其敏感性来自高分子网络上两种基团的离子化。如由壳聚糖和聚丙烯酸制成的聚电解质semi－IPN水凝胶。在高pH值与阴离子性凝胶类似，在低pH值与阳离子性凝胶类似，都有较大溶胀比，在中间pH值范围内溶胀比较小，但仍有一定的溶胀比。

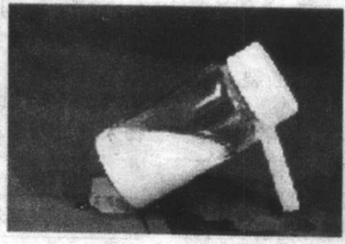
一些对pH敏感的凝胶分子中不含丙烯酸链节。如分子链中含有聚脲链段和聚氧化乙烯链段的凝胶是物理交联的非极性结构与柔韧的极性结构组成的嵌段聚合物。用戊二醛交联壳聚糖（CS）和聚氧化丙烯聚醚（POE）制成半互穿聚合物网络（cr－CS/POE－Semi－IPN）凝胶，在pH＝3.19时溶胀比最大，pH＝13时趋于最小。这种水凝胶的pH敏感性是由于壳聚糖（CS）氨基和聚醚（POE）的氧之间氢键可以随pH变化可逆地形成和离解，从而使凝胶可逆地溶胀和收缩。

2.3.3 光敏感性凝胶

光敏感性凝胶是由于光辐射（光刺激）使得聚合物性能改变的凝胶。这类凝胶一般通过在聚合物链段上引入发色基团得到。光照下，光敏分子发生光异构、光离解，因基团构象变化和偶极距变化可使凝胶溶胀。常见的异构化反应有无色的三苯基甲烷衍生物的解离和偶氮类化合物的顺反异构。

光敏感凝胶主要品种有含三苯基甲烷氢氧化物的聚丙烯酰胺或聚丙烯酰胺类衍生物，三苯基甲烷氰基的聚丙烯酰胺或聚丙烯酰胺类衍生物。例如，含少量无色三苯基甲烷氢氧化物的聚丙烯酰胺在波长大于270 nm的紫外线照射1 h后，凝胶可增重3倍，去紫外线后，在黑暗中放置20 h后可恢复原来的重量；含少量无色三苯基甲烷氰基的聚*N*, *N'*－二异丙基丙烯酰胺凝胶在32℃时用紫外线辐照和不辐照时，其溶胀体积可以可逆地突变10倍。


(a)透明液体


(b)白色液体

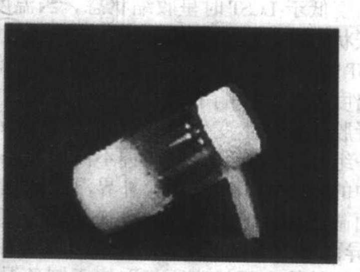

(c)白色凝胶

图6.10-1 凝胶体系透光性随温度发生的变化



基于可见光比紫外光安全，并在太阳光中占较高比例，Tanaka 等人又研究了凝胶在可见光下的变化。该 PNIPAAm 凝胶含有叶绿酸铜三钠盐，吸收可见光后，可以引起聚合物温度上升，当温度控制适当时，凝胶可随光强变化产生不连续的体积变化。

2.3.4　电场敏感性凝胶

电场敏感性凝胶一般由高分子电解质网络组成，由于其网络中大量存在的自由离子可以在电场作用下定向迁移，造成凝胶内外渗透压变化和 pH 值的不同，从而使得该类凝胶具有独特的性能，比如电场下能收缩变形，直流电场下发生电流振动等。

电场敏感性凝胶主要品种有聚（甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/N,N'－二甲氨基乙酯）与甲基丙烯酸和二甲基丙烯酸的共聚物等。当有缓冲液存在时，它们的溶胀速率可提高百倍以上，这是因为未电离的酸性缓冲剂增加溶液中弱碱基团质子化的总氢离子数而加快了凝胶的离子化，而未电离的中性缓冲剂促进了氢离子在溶胀了的荷电凝胶中的传递速率。

聚［（环氧乙烷－共-环氧丙烷）星形嵌段－聚丙烯酰胺］交联聚丙烯酸互穿网络聚合物凝胶，在碱性溶液（$NaCO_3$ 和 NaOH）中经非接触电极施加直流电场时，试样弯向负极（见图 6.10-2），这与反离子的迁移有关。Flory 渗透压方程解释了凝胶内外离子浓度相关的渗透压也发生相应变化。

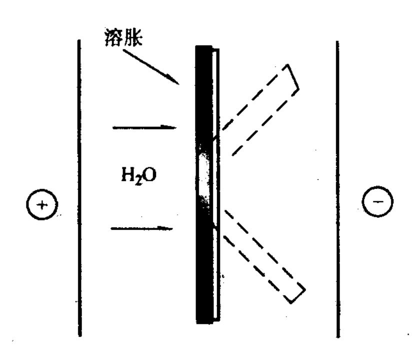


图 6.10-2　弯曲示意图

电场下，电解质水凝胶的收缩现象是由水分子的电渗透效果引起的。外电场作用下，高分子链段上的离子由于被固定无法移动，而相对应的反离子可以在电场作用下泳动，附近的水分子也随之移动。到达电极附近后，反离子发生电化学反应变成中性，而水分子从凝胶中释放，使凝胶脱水收缩（如图 6.10-3 所示）。

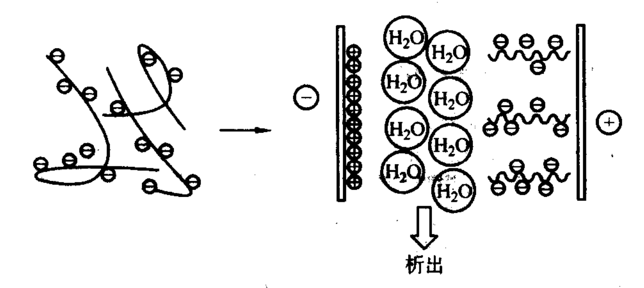


图 6.10-3　水凝胶收缩机理示意图

一般来说，自由离子的水合数很小，仅有几个，而电泳发生时，平均一个可动离子可以带动的水分子数正比于凝胶的含水量，例如凝胶膨胀度为 8 000 时，1 000 个水分子可以跟着一个离子泳动。龚剑萍等人研究认为，一定电场强度下，高分子链段在不同膨胀度情况下对水分子的摩擦力是导致凝胶电收缩快慢的原因。根据其建立的一维毛细管模型，得到凝胶的电收缩速率与电场强度成正比，与水黏度成反比。单位电流引起的收缩量与凝胶网络中的电荷密度成正比，而与电场强度无关。

水凝胶常在电场作用下因水解产生氢气和氧气，降低化学机械效率，并且由于气体的释放缩短了凝胶使用期限。Osada 研究了电荷转移络合物凝胶的电场响应性，其网络中含挥发性低的有机溶剂。聚｛N－［3－（二甲基）丙基］丙烯酰胺｝（PDMA－PAA）作为电子给体，7,7,8,8－四氰基醌基二甲烷作为电子受体掺杂溶有 N,N－二甲基甲酰胺的聚合物网络中。实验发现，凝胶体积膨胀，颜色改变。当施加电场后，凝胶在阴极处收缩，并扩展出去，在阳极处释放 DMF，整个过程没有气体放出。

2.3.5　生物分子敏感凝胶

有些凝胶的溶胀行为会因某些特定生物分子的刺激而突变。目前研究较多的是葡萄糖敏感凝胶。含苯基硼酸的乙烯基吡咯烷酮共聚物对葡萄糖敏感。其中硼酸与聚乙烯醇（PVA）的顺式二醇键合，形成结构紧密的高分子络合物。当葡萄糖分子渗入时，苯基硼酸和 PVA 间的配位键被葡萄糖取代，络合物解离，凝胶溶胀。该聚合物凝胶可作为载体用于胰岛素控制释放。体系中聚合物络合物的形成、平衡与解离随葡萄糖浓度而变化，因此能传感葡萄糖浓度信息，从而执行药物释放功能。

3　其他环境敏感高分子材料

3.1　温度响应高分子

温度响应高分子在水溶液中都有一个浊点或称为低临界溶解温度（LCST）。它们是一种水溶－水不溶性高聚物，其大分子链上存在亲水基团和疏水基团。

温度响应高分子的品种很多，有聚羟丙基甲基丙烯酸甲酯、羟丙基（羟乙基、羟丙基甲基）纤维素、聚乙烯醇衍生物、聚（N－取代）酰胺类（取代基可为吡咯烷酮、哌啶、L－氨基酸和噁唑啉）、环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物和嵌段共聚物、聚环氧乙烷和聚甲基丙烯酸等。

产生 LCST 现象的原因是高聚物释放出了疏水界面上的水，从而引起了高聚物的沉淀，从溶于水成为不溶于水。这类聚合物可用增加或减少其亲水性基团的比例来调节 LCST 的高低。

3.2　刺激响应高分子水溶液

刺激响应高分子水溶液是把水溶性刺激响应高聚物溶于水中而制得。它能在特殊的环境条件下从水溶液中沉淀出来。具有此种性质的聚合物体系可作为温度或 pH 指示器的开关，也常常把某些生物分子或具有生物活性的分子如蛋白质类、多肽类、多糖类、核酸类、脂肪类和各种配体或受体与其他分子结合形成结合物，当给予某种外界刺激时，就能产生沉淀而从溶液中分离出来。

3.3　载体表面的刺激响应高分子

用化学接枝或物理吸附的方法把刺激响应高分子固定在固体载体表面，当外部环境条件如溶液温度、pH 或某些离子强度等发生微小变化时，能显著改变表面层的厚度、湿润性或电荷。由于表面层很薄，因此这种在固体载体表面的刺激响应高分子的响应速率要快于水凝胶。

将 PNIPAAm 接枝到细胞培养皿的表面，当温度低于 32℃时，由于 PNIPAAm 溶胀并含有大量水分，蛋白质或细胞易于脱附；当温度高于 32℃时，表面就会从亲水表面变为疏水表面，蛋白质或细胞易于吸附。应用这种规律，可用



于细胞培养和转移。例如，采用电子线辐照法可向聚苯乙烯培养皿表面接枝聚异丙基丙烯酰胺、牛内皮细胞和鼠肝细胞。在这种培养皿上，在37℃下生长2天后将温度降至10℃保持30 min，即使不改变介质细胞也可从培养皿表面逐渐脱附。采用这种方法回收的细胞仍保持生长初期的底物粘连性与分泌活性，因而优于胰蛋白酶消化脱附法。还可以将这类刺激响应高分子沉积到多孔载体表面的孔道中。当改变温度时，载有这种高聚物的表面就会在亲水表面和疏水表面间变换，亲水表面可排斥蛋白质或细胞，疏水表面则可吸引蛋白质或细胞。因此这类表面能起到“开关”蛋白质或细胞的作用。

3.4 刺激响应高聚物膜

这类膜是利用高聚物可逆的构象和聚集态受外界刺激而变化的原理而研制成的，与普通膜的通透性同环境无关相反，这类膜类似生物细胞膜，能感知环境变化，且会响应环境变化改变它的特性。因此，这是一类通透性响应环境变化的先进膜材料。

多糖类的壳聚糖和丝心蛋白通过氢键形成的复合膜具有良好的pH值和离子响应性。这种复合膜可以利用蒸发气化原理来分离乙醇和水及分离异丙醇/水混合物。该复合膜在$AlCl_3$碱性溶液中的溶胀度随着Al^{3+}的浓度而变化，因此这种复合膜可以用作控制通量的一个化学开关。

将聚丙烯酸接枝于经低温等离子体辐射处理的聚碳酸酯膜上，在中性和碱性区水透过的速率与pH值几乎无关，而在酸性区则在一定接枝密度下与pH值相关。原子力显微镜对此pH值敏感系统膜的观察结果表明，其分子阀特性源于接枝聚合物响应介质pH值变化动态开－闭膜孔道而调控过滤特性。

此外，多肽膜的渗透速率可随钙离子浓度和pH值或电场强度而变化。也有利用填料粒子受外界环境变化而在膜内的分布发生变化从而改变其渗透速率的，如SiO_2充填高密度聚乙烯的微孔膜。

4 应用

环境敏感高分子材料在过去10～15年间，已经进行了许多应用研究，它们已经或将会应用于下列领域。

1）光电和电子领域：可用作开关、传感器、显示器件和记忆材料等。

2）医药和生物工程领域：可用作光指示器、沉淀分离剂、相转移催化剂、微孔膜上的渗透开关、药物释放控制系统、固定化酶治疗装置和植入片剂等。

3）机电一体化领域：可用作化学机械系统的材料。

4）智能材料领域：它可作为传感元件和执行元件，有的还可同时具备传感和执行两种功能。

除此以外，刺激响应高聚物在航空、航天、建筑等领域的应用研究也有不少报道。由上可见，这类材料具有广泛的应用前景。

由于智能凝胶是环境敏感高分子材料中研究最多的一类材料，因此，对它们的应用研究的报道较其他类别环境敏感高分子材料更多，所以下面主要列举智能凝胶的应用。

智能凝胶以其独特的性能，在过去几十年日益受到人们的关注，相关研究和开发工作发展迅速。利用智能凝胶在外界刺激下的变形、膨胀、收缩等响应，可实现化学能与机械能直接转换，开发出以凝胶为主体的传感器、人工触觉系统、药物控制释放系统、化学存储器、分离系统等。其中部分产品已进入市场。表6.10-2列出智能凝胶的部分应用领域。

表6.10-2 智能凝胶的应用

领域	用　途
传感器	光、热、pH选择传感器，生物传感器，超微传感器等
驱动器	人工肌肉
显示器	可任何角度观察的热、盐、红外敏感的显示器
光通讯	温度和电场敏感光栅
药物载体	控制释放、定位释放
选择分离	大分子溶液增浓，膜渗透控制
生物技术	细胞脱附、亲和沉淀
生物催化	活细胞固定、酶固定
智能织物	热适应性织物和可逆收缩织物

4.1 药物释放系统

疾病的复杂性和药物性质的多样性，促使人们开发新型的类似生物体反馈系统的控释给药系统来适应不同的需要。这种药物释放系统能感觉由疾病产生的信号，并判断信号的强弱，释放相应量的药物。

正常机体胰腺依靠反馈机制调节胰岛素的释放，维持血糖水平在正常范围内。而糖尿病患者需使用胰岛素控制血糖水平，用药过量会引起低血糖，危及生命。Kim等由伴刀豆球蛋白（Con－A）与葡萄糖及具有生理活性的糖基化胰岛素（G－胰岛素）的竞争及互补结合的性质，研制了胰岛素自动调节给药系统。在聚甲基丙烯酸羟乙酯（PHEMA）袋内装入G－胰岛素－Con－A混悬液。当血糖浓度偏高时，葡萄糖穿过PHEMA膜进入袋中，从Con－A结合物中替代G－胰岛素使其释放发挥作用，降低血糖水平，血糖水平降低又会抑制这一取代反应，促使G－胰岛素停止释放。

壳聚糖（2－氨基－2－脱氧－β－D－葡聚糖）是由虾、蟹等海洋甲壳类动物的壳制得的甲壳素（2－乙酰氨基－2－脱氧－β－D－葡聚糖），经脱乙酰化反应得到的天然聚合物。其具有良好的生物相容性和生物降解性。Hoffman等人在Pluronic聚合物侧链上接枝壳聚糖。该聚合物在pH值为7.4，升温至37℃时形成凝胶，可用于青光眼药物以及通过鼻腔的受体蛋白质的给药系统。

温敏性的水凝胶PNIPAAm－MAAc/AAc在脉冲电场下有良好的可重复性的溶胀－收缩变化，当该凝胶装载药物时，可以对体内的环境化学信号及传感器上的电信号作出反应，实现药物控制释放。该凝胶装载胰岛素，在脉冲电场下(0～5 V)溶胀－收缩，表现为药物释放的开关，有良好的重复性。

4.2 化学分离和化学阀

智能凝胶受外界环境的刺激膨胀收缩，导致其网络尺寸和高分子链段与溶剂间的相互作用发生某种程度的改变。利用这些变化，可以选择性分离不同性质、形状大小的化合物。聚电解质凝胶可以根据凝胶内外离子浓度差，应用Donnan平衡理论进行电解质的浓缩分离。表6.10-3列举了利用智能凝胶刺激响应特性的分离技术。

表6.10-3 智能凝胶在分离过程中的应用

外界环境	凝胶的物理化学性质变化	分离技术
pH	凝胶的物理化学性质变化	萃取
温度	溶胀、收缩（动态）	固液分离
混合溶剂组成	溶胀、收缩引起的物性变化(静态)	吸附分离



续表 6.10-3

外界环境	凝胶的物理化学性质变化	分离技术
化学或生化试剂	亲水性、疏水性	膜分离
盐	离子基团的解离	吸水、脱水
电场	高分子链间的相互作用	吸湿、脱湿
磁场	汽液（凝胶）平衡关系	

利用丙烯酸共聚凝胶膜浓缩乙醇水溶液，在操作中改变氯化钠盐的浓度，使凝胶状态发生改变，与普通蒸馏相比更有效。水和乙醇的气液平衡关系在有无凝胶时不同，吸水凝胶的存在使得乙醇在气相富集，从而得到高于母液 2 ~ 3 倍浓度的溶液。

热敏性聚乙烯甲酯（PVMEG）有良好的吸水性，且是非离子型凝胶，不受外界及溶液中离子的影响，相转变热小，适用于液固分离。

聚丙烯酸的羧基可随溶液 pH 的变化而离解或非离子化，解离时产生离子，使官能团之间的距离增大，大分子网络伸展；反之，在非离子化状态时，因无斥力，大分子网络收缩。利用聚丙烯酸凝胶可伸缩的特性，将其接枝于多孔性高分子膜材上，借助接枝链的伸缩性使孔径变化，可控制膜对某些物质（液体、溶质）的渗透性。当 pH 值较高时抑制渗透，当 pH 值较低时促进渗透。

编写：赵　凌（四川大学）



参考文献

1 马健标 主编．功能高分子材料．北京：化学工业出版社，2000
2 何天白，胡汉杰 主编．功能高分子与新技术．北京：化学工业出版社，2001
3 胡玉洁 主编．天然高分子材料改性与应用．北京：化学工业出版社，2003
4 王德中 主编．功能高分子材料（精细化学品系列丛书）．北京：中国物资出版社，1998
5 韩冬冰，王慧敏．高分子材料概论．北京：中国石化出版社，2003
6 郭卫红，汪济奎．现代功能高子材料及其应用．北京：化学工业出版社，2002
7 赵文元，王亦军．功能高分子材料化学．第二版．北京：化学工业出版社，2003
8 冯新亮，管传金，赵成学．阳离子交换树脂的有机催化进展．有机化学 2003，23（12）：1348～1355
9 杨永芳，刘敏江．导电高分子材料的进展．塑料科技，2002（4）：58～60
10 生瑜，陈建定，朱德钦，吴叙勤．功能高分子学报，2002（2）：236～244
11 张凯，曾敏，雷毅，江潞霞．化工新型材料，2002（7）：13～14
12 蒋永锋，郭兴伍，翟春泉，丁文江．功能高分子学报，2002（4）：473～479
13 马利，汤琪．重庆大学学报，2002（2）：124～127
14 陈洵．新材料产业，2002（1）：27～29
15 袁新华，徐红星，魏贤勇，宗志敏．高分子材料科学与工程，2001（5）：25～29
16 王雪亮．合成纤维，1998（2）：43～46
17 阳贝双，王桦．四川纺织科技，2001（2）：13～16
18 王文福．世界橡胶工业，2002（1）：15～20
19 王文福．世界橡胶工业，2003（6）：8～14
20 杨春晖，田雁晨．塑料科技，2000（3）：31～33
21 赵幸，王立新．塑料科技，2002（2）：47～52
22 王德海，江棂．紫外光固化材料－理论与应用．北京：科学出版让，2003
23 李法华主编．功能性橡胶材料及制品．北京：化学工业出版社，2003
24 贡长生，张克立 主编．新型功能材料，北京：化学工业出版社，2001
25 王泽山．火炸药科学技术．北京：北京理工大学出版社
26 胡国胜等．单基与多基火药．北京：兵品工业出版社，1995
27 张续桂．双基火药．北京理工大学出版社，1994
28 ［法］A·达维纳．固体火箭推进剂技术．张德维等译．北京：宇航出版社，1997
29 孙国祥．高分子混合炸药．北京：国际工业出版，1984



第7篇

皮 革 材 料

主 编 张 扬

编 写 张 扬 朱成昌 骆鸣汉
李 林 杜昌路

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章　制革基础

1　概述

制革是把从动物体上剥下的皮制造成适合各种用途的革。从屠宰后的动物体上剥下的皮叫做生皮。适合于加工成皮革的生皮，叫做原料皮。原料皮经过一系列化学和机械的处理，特别是经过鞣质与皮蛋白质结合后，即成为皮革。因此生皮与皮革的性质有很大差异。两者性质的根本不同之处，见表7.1-1。

表7.1-1　生皮和皮革的不同性质

生皮	皮革
刚从动物体剥下时很柔软、干燥后变硬，虽经机械处理，仍不能使它柔软	干燥后可以用机械方法使它柔软
牛、马、猪、山羊的皮在65℃的热水中开始收缩。温度越高，收缩越大	在热水中发生收缩时的温度都大大高于65℃，有些革甚至在沸水中也不会收缩
不耐微生物的作用，在湿热条件下容易腐烂	更耐微生物的作用
在化学药品作用下，易被破坏	更耐化学药品的作用
透气性和透水汽性都不好，即卫生性能差	透气性和透水汽性好、卫生性能好
不耐曲折，容易断裂	耐曲折，不易断裂

从原料皮制成符合使用要求的皮革，要经过一系列的化学和物理处理，有很多工序。通常将这些工序分为四大部分，即鞣前准备、鞣制、鞣后湿处理和整理（整饰）。鞣前准备是将皮上的毛和皮革不需要的生皮组织（如表皮、皮下组织）、纤维间质、油脂等去掉，使生皮达到适宜鞣制的状态。这些工序有：原料皮组批、浸水、去肉、脱毛浸灰、剖层、脱灰、软化、脱脂、浸酸等。鞣制是将皮变成革的关键工序，主要是铬鞣和植物鞣。鞣后湿处理的各个工序进一步改善革的性能。通过复鞣、中和、染色和乳液加油等工序，提高革的柔软性、紧实性和丰满度。整理则是以机械操作来改善革的物理性能和使用性能，同时通过各种涂饰操作来美化皮革，改善皮革的外观，使皮革能受到消费者的喜爱。

在实际生产中，一般分为三大工段：准备、鞣制和整理。为了生产管理方便，多将从原料皮组批到剖层各工序组成准备工段（或称灰水车间），将脱灰、软化和浸酸工序归入鞣制工段。而目前也有工厂把制革的工序分为湿操作（包括鞣前准备、鞣制和鞣后湿操作）和干操作（整理操作）两大工段。

皮革的种类很多，不同的革其制造工艺有很大的差别，这里仅以一般常用的铬鞣鞋面革及植鞣鞋底革的制造工艺流程为代表，使我们了解皮革生产的过程。

（1）铬鞣鞋面革的制造

原料皮组批→浸水→去肉→浸灰脱毛→剖层→脱灰→软化→浸酸→铬鞣→搭马静置→挤水→剖层→削匀→铬复鞣→中和→复鞣→填充→染色→乳液加脂→搭马静置→挤水伸展→真空干燥→挂晾干燥→回潮→振软→绷板干燥→挑选→全粒面革→净面→涂饰→熨平→成品

（2）植鞣鞋底革的制造

原料皮组批→浸水→去肉→浸灰脱毛→去肉→剖层分割→脱灰→植鞣→退鞣漂洗→挤水→加油填充→伸展→干燥→回潮→压光→干燥→成品

从上面所举的革的制造工艺过程来看制革制造过程时间很长，从生皮到成品革有很多工序，复杂而烦琐。各工序之间还存在着密切的联系，任何一个工序操作不当都会给后继工序带来影响，甚至影响成品革品质。在制革生产过程中不但要考虑各个工序间的综合平衡，还要严格实行科学管理，这样才能保证成品革的优良品质。还要强调一点，影响制革生产的条件很多，诸如原料皮的路分、大小，化工材料的供应，皮革机器设备情况，所在地的气候和水质等等都有着很大的差异，在生产时一定要根据本厂的条件，参考其他厂的经验，通过自己的试验来制定工艺规程进行生产，切不可生搬硬套别人的工艺来生产。

2　原料皮

制革的原料主要指各种家畜的皮，如牛、羊、马、猪等，也有野生动物、水生动物和爬虫类的皮。哺乳动物的皮可分为毛层（毛被）和皮层（皮板）两大部分，其组织构造和化学组成基本上是一样的。睡生动物和爬虫类的皮则没有毛被，它们的组织构造也各有不同。

2.1　皮层组织结构

皮层又分成表皮、真皮和皮下组织三层。表皮最薄，约占皮层厚度的2%，真皮占皮层厚度90%以上，皮下组织约占皮层厚度的5%。各层的厚度随动物的种属、性别、路分不同而异；每张皮的皮层厚度由于部位不同也有差异。牛皮各层纵切面示意图见图7.1-1。

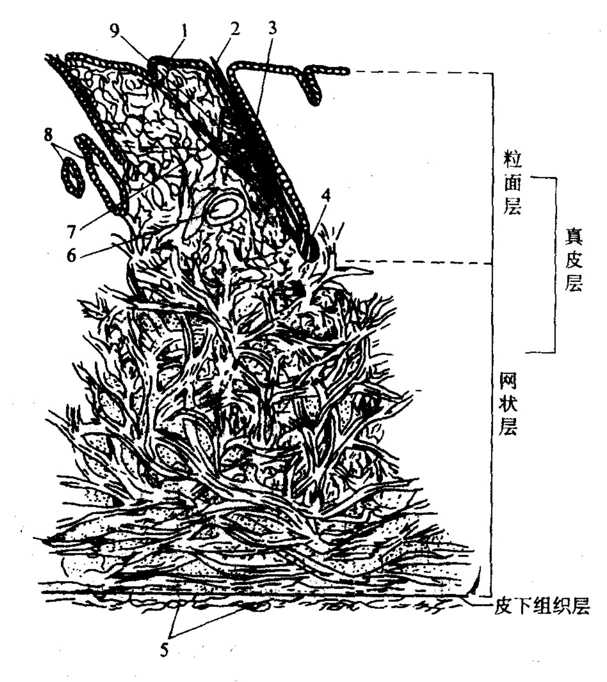


图7.1-1　牛皮纵切面示意图

1—表皮；2—毛；3—毛囊；4—毛球；5—毛乳头；6—血管；7—竖毛肌；8—汗腺；9—脂肪腺



2.1.1 毛及毛囊

毛是表皮的特殊生长物。露在皮层外面的叫毛干，位于皮内的叫毛根，毛根底部像葱头样膨大部分叫毛球。

1）毛囊是表皮凹入真皮内形成的袋状物，毛根位于其中。它分为两层：外层叫毛袋，内层叫毛根鞘。图 7.1-2 是毛及毛囊的纵切面示意图。

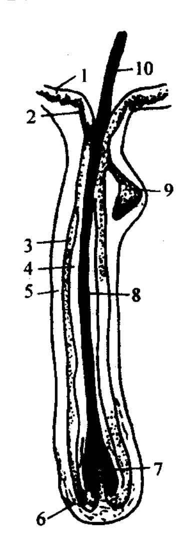


图 7.1-2 毛及毛囊纵切面示意图

1—表皮；2—毛根鞘；3—外毛根鞘；4—内毛根鞘；5—毛袋；6—毛乳头；7—毛球；8—毛根；9—脂腺；10—毛干

毛袋由极 纤细而编织紧密的胶原纤维网构成。分布在周围的弹性纤维则支撑着这个网。在毛囊的底部，毛袋凸入毛球内，形成毛乳头。毛乳头中有微血管和淋巴管，它们向毛球底部生长力极强的细胞供给营养，细胞通过分裂而繁殖，新生的细胞在毛囊中由下向上推挤，就逐渐构成毛根。

毛根鞘是由表皮细胞构成的，分为外毛根鞘和内毛根鞘。它们是表皮的延续部分。图 7.1-3 是毛根的纵切面图。

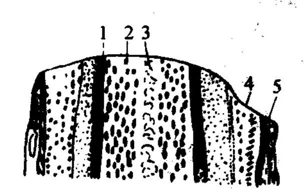


图 7.1-3 毛根纵切面图

1—鳞片层；2—皮质层；3—毛髓；4—毛根鞘；5—毛袋

2）毛是由其中心的毛髓、包着毛髓的管状皮质层和最外面的鳞片层组成的。这三层细胞都是角质化了的表皮细胞。毛髓由多角形细胞构成，在细胞间有许多空气泡。皮质层的细胞为纺锤形，沿毛轴排列而且重叠得很紧密。它们决定着毛的强度，皮质层越粗，毛的强度越高。鳞片层是毛的最外层，只有一层角质细胞包着皮质层，呈鳞片状，很薄，起到保护毛的作用。鳞片层若受损伤，毛便失去原有的光泽。

由此可见，毛之所以能牢固地长在皮内，一是由于毛乳头与毛球的紧密连接，二是毛囊内的毛根鞘把毛根紧紧地包住。一旦毛根鞘和毛乳头与毛球的联系遭到破坏，毛就很容易脱去。

2.1.2 表皮及基底膜

1）表皮　它是由不同形状的角质化的表皮细胞构成。一般又可分为两层，上层叫做角质层，下层叫做黏液层（或称生发层）。黏液层紧贴真皮的细胞都是柱状活细胞，能分裂繁殖。它们很容易遭受细菌、酶或碱类作用，而使表皮与真皮层分离。往上细胞失去繁殖能力并逐渐变得扁平。角质层是死亡的角质化的片状细胞层。角质层对酶、酸、碱等化学品的作用，有一定的抵抗力。

表皮很薄，一般为皮层厚度的 1% ~ 2%，但它起到保护原料皮的重要作用。在加工原料皮前若表皮受了损伤，细菌就容易渗入皮内，造成掉毛甚至使皮层局部腐烂，从而影响皮革的品质。在脱毛和浸灰后，表皮和绒毛必须全部去掉，以免影响成革的品质。

2）基底膜　是位于表皮和真皮粒面之间的一层极薄的膜。只有在电子显微镜下才能观察到这层膜，厚约 40 nm。基底膜平行于表皮基底细胞和粒面层胶原原纤维之间，使表皮与真皮连接。基底膜由类似网状结构的Ⅳ型胶原、硫酸肝素、蛋白多糖以及少量的非胶原蛋白质组成。基底膜被蛋白酶和硫化钠分解，因此在浸灰后被除去。

2.1.3 真皮

它位于表皮和皮下组织之间，是生皮的主要部分。皮革就是由这层加工而成。真皮的重量和厚度约占生皮的 90% 以上。它主要由胶原纤维编织而成，也含有弹性纤维、网状纤维、毛囊、脂腺、汗腺、竖毛肌、血管和神经等。又可分为粒面层（乳头层、恒温层）和网状层两部分（见图 7.1-1）。

1）粒面层的表面与表皮下层相互嵌合，形成乳头状，因此叫做乳头层。又因为它有调节动物体温的功能，所以也叫恒温层。皮革业习惯地叫做粒面层。这层的胶原纤维束细小而编织疏松。此外，粒面层还有毛囊、脂腺、竖毛肌、血管和神经等。在制革准备操作过程中，毛囊内的毛根和毛根鞘、脂腺内的油脂以及血管中的血液都要除去，毛囊、脂腺、汗腺、肌肉、血管等组织也都要受到不同程度的破坏。特别是在这层下部接近网状层处的结构更为脆弱，如果在鞣前准备操作中处理过重，就可能造成松面或分层等缺陷。

粒面层的表面有一层由Ⅲ型胶原构成的极细的胶原原纤维，这种单根的原纤维组成致密的、似玻璃的表面。因此，粒面表层也被称为粒面釉（grain enamel）。如果粒面表层受到伤害，则粒面将失去光泽，局部呈现毛绒感，严重影响成革质量。在保存原料皮以及皮革加工过程中，都应该注意保护好粒面表层，使其不受任何伤害。

粒面层还含有很细的、分枝而不形成纤维束的弹性纤维。弹性纤维主要分布在粒面层中，形成网状特别是包围在毛囊、腺体、血管和竖毛肌周围，起着支撑的作用。

粒面层与网状层的分界线一般以毛根底部所在的水平面为准（见图 7.1-1）。

2）网状层是由粗大的胶原纤维束编织而成。这一层中很少含有弹性纤维和脂肪细胞。这层的胶原纤维束比粒面层的粗壮，编织紧密而成一种特殊的立体网状结构，且有一定的编织形式。这就使得皮层及制成的革具有很高的力学性能，如抗张强度、耐折牢度、撕破强度等。

大多数动物皮的网状层比粒面层厚得多，它们之间的厚度比例，与动物的种属、年龄有关。牛皮和马皮的网状层比粒面层厚，而山羊皮和绵羊皮的网状层比粒面层薄，猪皮和狗皮由于毛囊贯穿整个真皮层，所以就不分粒面层和网状层，统称真皮层。

2.1.4 皮下组织

它是动物皮与动物体之间联系的疏松组织，由与皮层表面平行的、编织疏松而极不规则的胶原纤维和一些弹性纤维



组成，还含有大量的脂肪组织、血管和神经组织。对皮革来说，皮下组织是无用之物，它所含脂肪会阻碍皮内水分的蒸发以及酸、碱、盐与鞣剂的透入。所以在去肉工序中就应该将皮下组织去干净。

2.1.5 皮的纤维编织

皮革纤维主要是胶原纤维（99%）和少量的弹性纤维（1%）。胶原纤维形成纤维束，真皮的网状层就是由胶原纤维束不规则地编织而成的网状物。纺织品的纤维有一定长度，编织也是有规律的。而胶原纤维则是无限长的，在皮层中找不到头和尾，编织也是错综复杂的。胶原纤维的基本单位一般以原纤维（fibril）为代表。原纤维生长成基元纤维（elemental fiber），再长成纤维束（fiber bundle）。

胶原纤维束在真皮中相互穿插交织，一股纤维束中的若干根基元纤维与另一股纤维束中的若干根基元纤维聚集而成一股新的纤维束。如此不断分而又合，合而又分，纵横交错，编织成一种特殊的、极其复杂的立体网状结构，了解这种结构，对于我们理解生皮和皮革的物理性能是很重要的。

在图 7.1-4 中，我们可以看到猪皮中层胶原纤维束穿插、纵横编织的形态。一般从纤维束的粗壮程度、纤维编织的紧密程度以及纤维束的织角来判断生皮和皮革的品质。纤维束编织的织角是指在皮的纵切面中纤维束的走向与粒面（或肉面）所形成的夹角。图中猪皮中层胶原纤维束粗壮，织角一般为 45°，编织紧密。

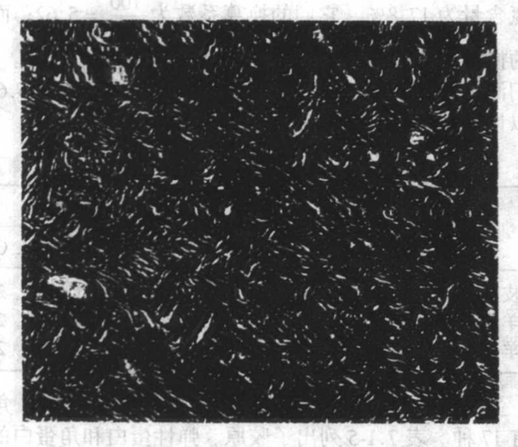


图 7.1-4 猪皮真皮中层组织切片（×10 平切）

从植物鞣牛底革的背部、颈肩部和腹部取样做组织切片，得到下面三幅牛皮组织切片图。图 7.1-5（a）中可以看到背部的纤维束非常粗壮，纤维编织紧密，纤维走向多数与



（a）背部

图 7.1-5 植物牛底革组织构造（×50 纵切）



（b）颈肩部



（c）腹部

续图 7.1-5

粒面垂直，织角为 90°。图 7.1-5b 是颈肩部的切片图，纤维束要细一点，织角多在 45°上下，编织也较紧密。图 7.1-5c 表明腹部的纤维束细，编织疏松，纤维走向多数与粒面平行，织角为 0°～20°。

2.1.6 皮的体形部位

胶原纤维束的粗细、纤维编织的形式和紧密度、皮的厚度以及物理性能等与动物的种属、性别、年龄、饲养状况都有关系。即使在同一张皮上，不同的部位的组织结构特征也有着差异。体形部位就是按照动物皮的体形，将其分成不同的部位。以牛皮为例：就可分为头部、颈肩部、背部、臀部、腹部、腿部及肷部等，如图 7.1-6 所示。

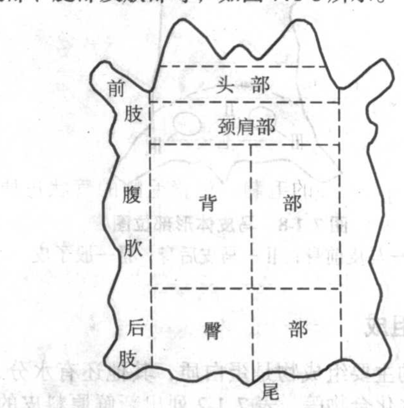


图 7.1-6 牛皮的体形部位

背部和臀部统称皮心，皮质好，厚度均匀，纤维束粗大，纤维编织紧密，是皮革最好的部分。颈肩部的纤维束较

细，编织较背部疏松一些，厚度较大。腹肷部纤维束细，编织疏松，厚度薄，物理强度较差。一张皮由于部位的不同，组织构造有着差异，在加工过程中我们就应该考虑这些部位差，在工艺上有所区别对待。

对牛皮来说，在生产重革（如底革、带革和工业用革）时，多将皮按体形部位分割（见图 7.1-7）。将皮心部位加工的皮革叫全背部革，也有时将全背部革又按图中的虚线分割为半背部革。皮鞋大底革、轮带革、工业密封革等一般都选用背部革。带革等其他工业用革也有用半肩背皮进行加工的。在生产轻革时，一般将牛皮沿背脊线分割成两半，称为半张皮。为了更有效地利用皮革，提高出裁率，在加工生产沙发革和衣服革时，多采用整张皮加工。猪皮、羊皮等小动物皮都不需要分割，进行整张皮加工。

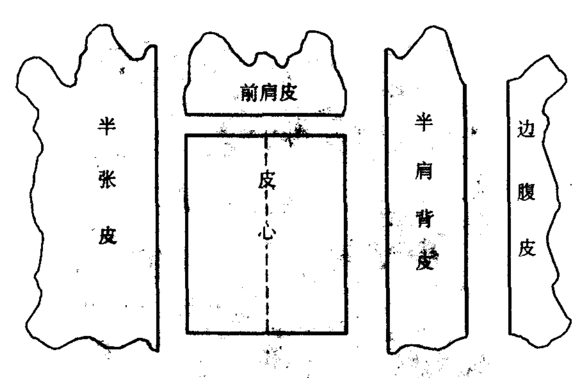


图 7.1-7　牛皮部位分割图

马皮各部位纤维束编织的紧密程度与牛羊等皮不一样。马皮的前身部分组织松软，纤维束编织不紧密，后身部分皮厚一些，在臀部附近两侧有两块纤维束编织特别紧实的部位，称为股子皮。股子皮的耐磨性特别强，由于它没有毛孔，因而具有不透水和不透气性。股子皮占马皮后身面积的一半左右。因此马皮在加工时分割为两部分：马皮前身和马皮后身。它们的分界线是从头部起到大约在背脊线的四分之三处，见图 7.1-8。马皮前身用于制造鞋面革，马皮后身则适于制造底革。

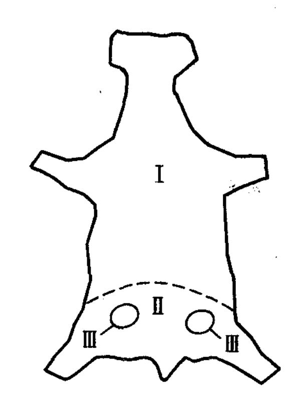


图 7.1-8　马皮体形部位图

Ⅰ—马皮前身；Ⅱ—马皮后身；Ⅲ—股子皮

2.2　化学组成

原料皮的主要组成物是蛋白质，其他还有水分、脂类、无机盐和碳水化合物等。表 7.1-2 列出新鲜原料皮的含量范围。这些组分的含量随着动物的种属、性别、老幼和生活条件的不同而变动。例如，黄牛皮的水分含量为 67%～70%，猪皮的水分含量为 64%～68%。又如脂类含量：牛皮为 0.5%～2%，山羊皮为 3%～10%，猪皮为 10%～30%，绵羊皮高达 30%。

表 7.1-2　新鲜生皮的组分

名称	含量/%
蛋白质	30～35
水分	60～75
脂类	2.5～3.0
无机盐	0.3～0.5
碳水化合物	<2

2.2.1　皮蛋白质

生皮中的蛋白质可分为两种类型：纤维型的和非纤维型（球状）的。纤维型蛋白质有胶原、弹性蛋白、网硬蛋白和角蛋白。非纤维型蛋白质有白蛋白、球蛋白、黏蛋白和类黏蛋白。表 7.1-3 列出生皮的蛋白质组成。

表 7.1-3　生皮的蛋白质组成

名称	100 g 鲜皮的含量/g
胶原	29
弹性蛋白	0.3
角蛋白	2
白蛋白和球蛋白	1
黏蛋白和类黏蛋白	0.07

皮蛋白质的元素组成见表 7.1-4。可以利用表中的氮含量来得出皮革中胶原量的换算系数。例如，牛皮和猪皮的胶原氮含量为 17.8%，它们的换算系数为$\frac{100}{17.8}=5.62$；而山羊皮的换算系数应为 5.75，绵羊皮的换算系数为 5.88。因此，我们测出牛皮革的总氮量后，乘以牛皮的换算系数 5.62，就可以计算出牛皮的皮质含量。

表 7.1-4　皮蛋白的元素组成

材料来源	蛋白质	元素组成/%			
		C	H	N	O+S
牛皮、猪皮、马皮	胶原	50.2	6.4	17.8	25.6
山羊皮	胶原	50.3	6.4	17.4	25.9
绵羊皮	胶原	50.2	6.5	17.0	26.3

蛋白质一般含有 20 种氨基酸。胶原含有 18 种，角蛋白含有 17 种。表 7.1-5 列出了胶原、弹性蛋白和角蛋白的氨基酸组成。

2.2.2　胶原

胶原是结缔组织极重要的结构蛋白质，广泛分布于动物体内，起着保护、支撑机体的功能。它存在于动物的皮、骨、牙齿、肌腱、韧带、软骨、血管等组织中。在动物皮中，约有 90% 的蛋白质是胶原。胶原有很多种类型，已经发现脊椎动物有 19 种类型的胶原。动物皮中的胶原主要是Ⅰ型，另外有少量的Ⅲ型和Ⅳ型。

（1）胶原的化学结构

胶原不溶于水，在柠檬酸盐缓冲液（pH 值 3.98）或磷酸氢钠饱和溶液（pH 值 9）、中性氯化钠等溶液中可以溶解少量的胶原。胶原溶解的数量多少随动物的种属、老幼而异。例如，在 0.45 mol/L 氯化钠溶液中，犊牛皮胶原溶解 7%，而公牛皮只溶解 0.53%；羊羔皮胶原可溶解 6.9%，绵羊皮只溶解 2.6%。这种溶解的胶原被称为原胶原。胶原就是由原胶原聚集而成。Ⅰ型原胶原分子为细棒状，长 280 nm，直径 1.5 nm，分子量为 30 万。Ⅰ型原胶原分子由三条肽链组成，即两条 α1 链和一条 α2 链，可以表示为：$\alpha1(\mathrm{I})_2\alpha2(\mathrm{I})$。Ⅲ型胶原的分子由三条 α1 链组成，即 $\alpha1(\mathrm{III})_3$。

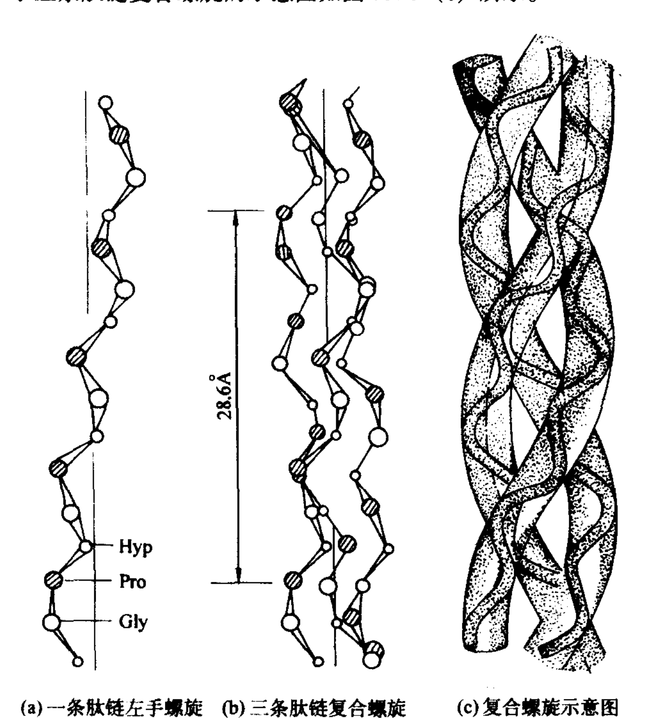
表 7.1-5　胶原、弹性蛋白和角蛋白的氨基酸组成

蛋白质			胶原	弹性蛋白	角蛋白
材料来源			小牛皮	人皮	羊毛
氨基酸	符号	侧链 R 基团	残基个数 /1 000 个残基		残基个数 /10^5 g 蛋白
丙氨酸	Ala	$-CH_3$	112	249.4	46.4
甘氨酸	Gly	$-H$	320	330.9	87.0
缬氨酸	Val	$-CH(CH_3)_2$	20	105.7	39.7
亮氨酸	Leu	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	25	54.1	86.3
异亮氨酸	Ile	$-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	11	19.9	—
脯氨酸	Pro	$-N-CH-$（环：$CH_2-CH_2-CH_2$）	138	149.4	82.6
苯丙氨酸	Phe	$-CH_2-C_6H_5$	13	20.3	22.1
酪氨酸	Tyr	$-CH_2-C_6H_4-OH$	2.6	16.8	25.7
丝氨酸	Ser	$-CH_2-OH$	36	5.6	95.4
苏氨酸	Thr	$-CH(OH)-CH_3$	18	4.8	53.9
胱氨酸	$(Cys)_2$	$-CH_2-S-S-CH_2-CH(NH_2)COOH$		—	98.9
甲硫氨酸	Met	$-CH_2-CH_2-S-CH_3$	4.3	—	4.7
精氨酸	Arg	$-CH_2-CH_2-CH_2-NH-C(=NH)NH_2$	50	3.6	59.7
组氨酸	His	$-CH_2-C=CH$（咪唑环：N、NH、CH）	5.0	—	6.8
赖氨酸	Lys	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	27	3.8	18.9
天冬氨酸	Asp	$-CH_2-COOH$	45	2.8	54.1
谷氨酸	Glu	$-CH_2-CH_2-COOH$	72	15.0	96.0
天冬酰胺	Asn	$-CH_2-CO-NH_2$	15		
谷氨酰胺	Gln	$-CH_2-CH_2-CO-NH_2$	31		
羟脯氨酸	Hyp	$-N-CH-$（环：$CH_2-CH(OH)-CH_2$）	94	6.4	—
羟赖氨酸	Hyl	$-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-NH_2$	7.4	0	
色氨酸	Try	$-CH_2-$（吲哚环）	—	—	8.8

1）胶原的氨基酸组成特点　胶原的氨基酸组成见表 7.1-5。其特点如下。①含有 1/3 左右的甘氨酸和 11%的丙氨酸，占了胶原氨基酸含量将近 50%，这两种氨基酸的侧链 R 基团为 H 和 CH_3，所以胶原肽链的螺旋结构能够裹得很紧，从而使胶原纤维有很好的强度。②含有大约 12%的脯氨酸和约 9%的羟脯氨酸。这些约占 22%的吡咯烷环的结构使胶原肽链产生独特的左手螺旋。③含有胶原特征的羟脯氨酸和羟赖氨酸。羟脯氨酸的羟基可以与相邻肽链上的羰基生成氢键交联，对胶原肽链螺旋结构的稳定起着重要的作用。羟赖氨酸可以在原胶原分子间生成共价交联，这种交联对原胶原

分子的超分子聚集和结构稳定性具有极重要的作用。④含有占其总量大约四分之一的酸性和碱性氨基酸。这些极性氨基酸都比较集中地分布于肽链上，使肽链上反复地出现一段段的极性区和非极性区。这些极性基的存在，与解释胶原的膨胀现象，鞣制和染色等反应都有着联系。

2）胶原的构象　α1（Ⅰ）肽链由 1 056 个氨基酸缩合而成。肽链的两端各有松散伸展的（非螺旋的）尾肽。N-端尾肽有 16 个氨基酸残基，N-端氨基酸为焦谷氨酸。C-端尾肽有 26 个氨基酸残基，C-端氨基酸为酪氨酸。肽链中间的 1 014 个氨基酸残基为胶原特有的螺旋肽链。它由 338 个甘-X-Y 三肽构成，其中又有 40 个是甘-脯-羟脯三肽。由于脯氨酸和羟脯氨酸的吡咯环结构，使得胶原螺旋肽链只能形成左手螺旋［见图 7.1-9（a）］。三条左手螺旋又再围绕纤维轴扭成一条右手大螺旋［复合螺旋，见图 7.1-9（b）］。原胶原分子三条肽链复合螺旋的示意图如图 7.1-9（c）所示。



(a) 一条肽链左手螺旋　(b) 三条肽链复合螺旋　(c) 复合螺旋示意图

图 7.1-9　原胶原分子肽链复合螺旋示意图

3）胶原的超分子聚集　棒状的原胶原分子排成一行，聚集成一根初原纤维。侧向聚集时，相邻两行的原胶原分子则错开其长度的四分之一而排列成两根初原纤维。这样原胶原分子呈阶梯式排列而聚集成原纤维。图 7.1-10 是原胶原分子聚集成原纤维的示意图。从图中可以看到，每根初原纤维的原胶原分子间都有一段空隙，这样的原纤维为什么能承受极大的拉力呢？我们同时也看到每个原胶原肽链的第 9 个赖氨酰和第 103 个羟赖氨酰分别与下面原胶原肽链第 943 个羟赖氨酰和第 1 044 个赖氨酰生成共价交联（图中的虚线表示两行原胶原分子间的共价交联）。正是由于这些交联的存在，才决定了胶原纤维高强度的力学性能。

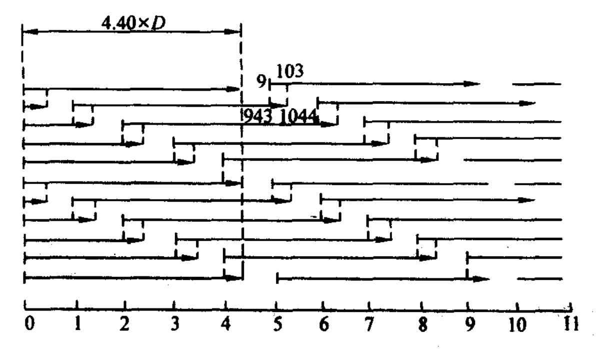


图 7.1-10　原胶原分子聚集成原纤维示意图

赖氨酰和羟赖氨酰在原胶原分子中是如何产生交联的呢？在胶原生物合成过程中，肽链的一些赖氨酰和羟赖氨酰侧链的 ε-氨基在赖氨酰氧化酶的催化下，氨基被氧化而变成醛基，上述两种氨基酸残基转化为醛赖氨酰和羟基醛赖氨酰：

$$\underset{\text{赖氨酰}}{\mathrm{HC(CO)(NH){-}(CH_2)_3{-}CH_2{-}NH_2}} \xrightarrow{\text{赖氨酰氧化酶}} \underset{\text{醛赖氨酰}}{\mathrm{HC(CO)(NH){-}(CH_2)_3{-}C(=O)H}} + \mathrm{NH_3}\uparrow$$

醛赖氨酰可以与另一条肽链的赖氨酰或羟赖氨酰侧链的 ε-氨基缩合，生成席夫碱而在两条肽链间产生交联：

$$\underset{\text{醛赖氨酰}}{\mathrm{HC(CO)(NH){-}(CH_2)_3{-}C(=O)H}} + \underset{\text{羟赖氨酰}}{\mathrm{H_2N{-}CH_2{-}CH(OH){-}(CH_2)_2{-}CH(CO)(NH)}} \xrightarrow{\text{醛胺缩合}}$$

$$\underset{\text{席夫碱（脱氢羟赖氨酸正亮氨酸）}}{\mathrm{HC(CO)(NH){-}(CH_2)_3{-}CH{=}N{-}CH_2{-}CH(OH){-}(CH_2)_2{-}CH(CO)(NH)}}$$

席夫碱的不对称双键不稳定，当用硼氢化钠还原时，即生成羟赖氨酸正亮氨酸交联：

$$\mathrm{HC(CO)(NH){-}(CH_2)_3{-}CH{=}N{-}CH_2{-}CH(OH){-}(CH_2)_2{-}CH(CO)(NH)} \xrightarrow[+\mathrm{H_2}]{\mathrm{NaBH_4}}$$

$$\underset{\text{羟赖氨酸正亮氨酸}}{\mathrm{HC(CO)(NH){-}(CH_2)_4{-}NH{-}CH_2{-}CH(OH){-}(CH_2)_2{-}CH(CO)(NH)}}$$

羟赖氨酸正亮氨酸交联对强酸水解作用有更强的抵抗力。

此外，相邻两条肽链的醛赖氨酰或羟醛赖氨酰的醛基通过醛醇缩合反应而生成联赖氨酸（allysinaldol）交联：

$$\mathrm{HC(CO)(NH){-}(CH_2)_3{-}C(=O)H} + \mathrm{H(O=)C{-}(CH_2)_3{-}HC(CO)(NH)} \xrightarrow{\text{醛醇缩合}}$$

$$\underset{\text{联赖氨酸}}{\mathrm{H{-}C(CO)(NH){-}(CH_2)_2{-}C(CHO){=}CH{-}CH(OH){-}(CH_2)_3{-}CH(CO)(NH)}}$$

研究结果表明：在牛、猪、鼠、兔等动物的皮胶原中存在着羟赖氨酸正亮氨酸交联和联赖氨酸交联。

五条初原纤维可聚集成一条微原纤维（microfibril，$d=$

8 nm)。胶原原纤维由大约150根微原纤维聚集而成，原纤维的直径为50～100 nm。在电子显微镜下，原纤维具有67 nm的横纹结构（周期出现的明暗带，见图7.1-11）。它是胶原纤维的基本单位。大约200～1 000根原纤维紧密聚集在一起，形成一根基元纤维（elementa fiber）。基元纤维的大小和形状都不一样，其粗度约为5 μm。至少有30根基元纤维组成一根纤维束。纤维束的粗度约为200 μm。

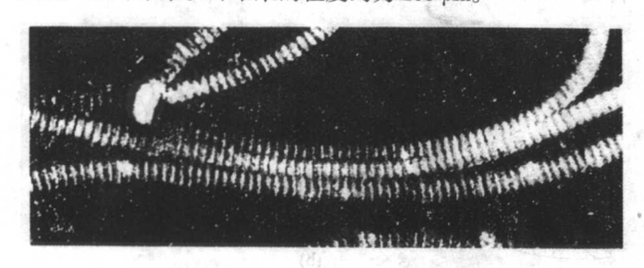


图7.1-11 胶原原纤维的透射电镜图

（2）胶原的性质

胶原在绝干状态下是硬而脆的物质，相对密度为1.4，天然胶原的等电点为pH值7.6，牛皮真皮的热容量在20℃时是（1.34 J/g）。

1）酸碱对胶原的作用 胶原的肽链上有很多的酸性基和碱性基，在酸或碱溶液中能与酸或碱结合。其酸容量为0.82～0.9 $mol \cdot L^{-1}/g$ 干皮，碱容量为0.4～0.5 $mol \cdot L^{-1}/g$ 干皮。胶原与酸或碱结合的过程中经常伴随着膨胀现象。图7.1-12就是新鲜山羊皮在不同pH值水溶液中的膨胀现象。从图中可知，在pH值6～7的水溶液中，因为在胶原等电点的附近，所以胶原纤维没有明显的膨胀，当pH值从5开始下降到pH值为2.5～3时，侧链的—COO^-逐渐变成—COOH，纤维侧链的正电荷增多，纤维因为充水而膨胀，直到pH值2.5时，纤维侧链的—COO^-全部生成—COOH，胶原全部带正电荷，所以膨胀达到最大。当溶液pH为8时，侧链的碱性基（咪唑基）的正电荷被中和，胶原的负电荷多些，就开始充水而微微膨胀，到pH值上升至9～10时，胶原的ε-氨基的正电荷被中和，膨胀加大，直至pH值到达12，胶原的胍基的正电荷也被碱中和，这时胶原肽链全部带负电荷，胶原在碱性液中膨胀也达到一最高点。这就是胶原在酸或碱溶液中的膨胀现象。这种膨胀可用唐南隔膜平衡来解释，又称为渗透膨胀。胶原在酸介质中的膨胀比胶原在碱介质中的膨胀要大得多。胶原在膨胀时，纤维因吸水而质量增加，纤维长度则缩短而直径变粗，其收缩温度也要降低。胶原结构中的氢键、离子键被破坏，由于结构中带相同电荷的相互排斥作用，使胶原结构受到破坏而产生膨胀。

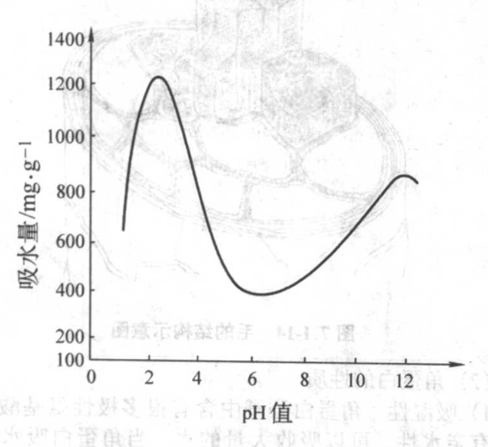


图7.1-12 新鲜山羊皮在不同pH值介质中充水、膨胀现象

胶原经受酸或碱的长时间处理，就能溶于水中而变成明胶，这种变化称为胶解。酸、碱的胶解能力不一样，强酸的胶解能力比强碱强。强酸、强碱长时间处理，要使胶原分子链中的肽键水解，如果胶原过度水解，会使皮质损失过多从而影响皮革质量。

2）盐类对胶原的作用 各种中性盐类对胶原的作用差别很大。有的能引起胶原膨胀（充水），有的则能使胶原脱水。根据这些作用，可以将中性盐分成三类。

第一类有硫氰酸盐、碘化物、钡盐、钙盐、镁盐等。胶原在这些盐的任意浓度中都会剧烈膨胀，纤维束缩短、变粗，收缩温度也显著地降低。这种膨胀也叫感胶离子膨胀。

第二类盐的代表是氯化钠。胶原在这类盐的稀溶液（0.1mol/L NaCl溶液）中只轻微膨胀。当盐的浓度（大于2 mol/L NaCl溶液）较大时，就会引起少许的脱水作用，并使胶原的收缩温度略微升高。

第三类盐是脱水性强的盐，如硫酸钠、硫酸铵、硫代硫酸钠等。这些盐的浓溶液使胶原脱水，胶原的收缩温度也随之升高。

按照各种离子对胶原膨胀能力的大小，可以排成下面的顺序。

阳离子：$Ca^{2+} \phi Ba^{2+} \phi Mg^{2+} \phi NH_4^+ \phi Na^+ \phi K^+$

阴离子：$CNS^- \phi I^- \phi NO_3^- \phi Cl^- \phi Cl_3COO^- \phi SO_4^{2-}$

阴离子的作用比阳离子的更大。此外，各种离子对胶原的脱水能力的大小顺序，正好与上面顺序相反。

制革生产中应用中性盐效应很多，例如，浸水时为了使干皮较快地恢复到鲜皮状态，常在水中加中性盐效应较强的化学品（如多硫化钠）作促进剂；硫酸钠处理裸皮，可使裸皮脱水，增加皮纤维间孔隙，有利于鞣剂透入皮内；植物鞣液中加入适量氯化钙或氯化镁，使胶原纤维因膨胀而松散（胶解），有利于植物鞣质透入皮纤维内而结合。

3）酶对胶原的作用 由于胶原的三股螺旋的致密结构对肽键具有保护作用，天然的胶原对酶有很强的抵抗能力。胰蛋白酶、胃蛋白酶、胰凝乳蛋白酶、木瓜蛋白酶等不能水解胶原的螺旋区段，只能水解胶原分子链两端的端肽。而当胶原变性后（浸灰的胶原纤维束，经酸、碱膨胀了的胶原以及热收缩的胶原），上述蛋白酶就能水解胶原，甚至胶原遭受轻微的变性处理（如风干、粉碎、酒精脱水），也能被胰蛋白酶作用。作用胶原的最适条件：胰蛋白酶在pH值8.1～8.2，温度37℃；胃蛋白酶在pH值1.65～1.70，温度37℃。

胶原酶是水解胶原螺旋肽链的蛋白酶。有两种胶原酶：细菌胶原酶和动物胶原酶。前者对原料皮而言是很重要而危险的，因为它会使原料皮遭受破坏。动物胶原酶主要参与活的生物体的胶原代谢转换，对制革不太重要。细菌胶原酶是从*Clostridium histolyticum*细菌等微生物分离出来的蛋白酶，分子量约11 000。它将胶原螺旋肽链水解成三肽，胶原纤维遭到彻底的破坏。其作用点在脯-X-甘-脯-X肽段的X-甘肽键，使肽链全部断裂成甘-脯-X等三肽。作用的最适pH值为8～9，并要求Ca^{2+}作激活剂。

4）胶原的湿热稳定性 胶原纤维在水中受热到一定的温度，就要自行收缩（蜷曲），急剧缩短而变粗，显得有弹性。使胶原纤维产生变形的温度，被称为收缩温度（以T_s表示）。胶原的收缩温度为65℃，但随动物的种属不同而略有差异。各种动物皮的收缩温度见表7.1-6。

胶原受热收缩时，它的X射线衍射图谱显示出它已变成无定形结构。胶原在受热前，其分子链定向排列，链间交联键处于伸张状态。受热后，由于分子链移动使不牢固的交联被破坏，也破坏了螺旋结构的稳定，胶原结构起了变化。

表 7.1-6　各种生皮的收缩温度

生皮名称	收缩温度/℃	生皮名称	收缩温度/℃
牛皮	65 ~ 67	兔皮	59 ~ 60
牛犊皮	63 ~ 65	狗皮	60 ~ 621
马皮	62 ~ 64	猫皮	60 ~ 62
山羊皮	64 ~ 66	鲸皮	61 ~ 63
绵羊皮	58 ~ 62	鳕鱼皮	40 ~ 42
猪皮	66	鲨鱼皮（深海）	40 ~ 42
鹿皮	60 ~ 62	角鲨（星鲨）皮	34 ~ 38

Gustavson 认为胶原的收缩温度与它的羟脯氨酸含量有关。从表 7.1-7 可看出，牛皮胶原的羟脯氨酸含量高，其收缩温度也高。鱼皮的羟脯氨酸含量低，收缩温度也低。他解释为肽链上的羟脯氨酰上的羟基和相邻肽链中肽键的羰基间形成氢键交联，如下式：

表 7.1-7　一些动物皮的收缩温度与羟脯氨酸含量

材料来源	收缩温度/℃	总氮量/%	羟脯氨酸/%	脯氨酸/%	羟脯+脯/%
鳕鱼皮（Cod）	40	18.3	5.8	10.8	16.6
狗鱼皮（Pike）	55	18.4	7.9	13.3	21.2
牛皮	65	18.3	12.7	14.1	26.8

胶原分子含羟脯氨酰多的，形成的氢键交联多，所以收缩温度高。

原胶原分子的变性温度为 40℃，聚集成胶原原纤维后，变性温度为 65℃，收缩温度提高了二十几度，说明了分子间共价交联提高了胶原耐湿热稳定性。

在制革生产过程中，测定裸皮、蓝皮、各种鞣法鞣后的革、坯革和成革的收缩温度作为制品检验和鉴定成革质量的一项重要指标。

2.2.3　角蛋白

动物的表皮、毛发、趾甲、蹄、角以及羽毛等都由角蛋白组成。角蛋白和胶原一样，都是纤维蛋白质（结构蛋白质）。而角蛋白质是一组多种多样的纤维蛋白质。从表 7.1-5 中，可以看出它含胱氨酸较多，极性氨基酸含量也多。由于其分子的肽链间有很多双硫键交联，所以角蛋白具有高度的稳定性和难溶性。这也对研究其组分和结构带来困难。

（1）角蛋白的结构

角蛋白由两种蛋白质构成：一种是形成毛纤维的低硫结构蛋白，即角蛋白中间纤丝（KIF，keratin intermediate filament），另一种是由高硫蛋白、高甘氨酸-酪氨酸蛋白等构成的角蛋白基质。中间纤丝形成的纤维被角蛋白基质浸润并且相互交联。

1）角蛋白中间纤丝　这种蛋白的特点是含硫量低（约 5%）。中间纤丝过去称做微原纤维，直径约为 8 nm，由三十二条角蛋白多肽链组成。这些多肽链有两个类型：Ⅰ型多肽链和Ⅱ型多肽链。Ⅰ型和Ⅱ型多肽链的构象都是 α-蛋白螺旋。如图 7.1-13a 所示，两条Ⅰ型多肽链（α-螺旋）互相扭成一股复合螺旋。同样，如图 7.1-13b 所示两条Ⅱ型多肽链扭成另一股复合螺旋。这两股（一对）复合螺旋再错位反平行排列成一股左手超螺旋，被称为基原纤（protofilament）。如图 7.1-13c 所示角蛋白中间纤丝由八个环形排列的基原纤构成。图 7.1-13d 是角蛋白中间纤丝结构的示意图。

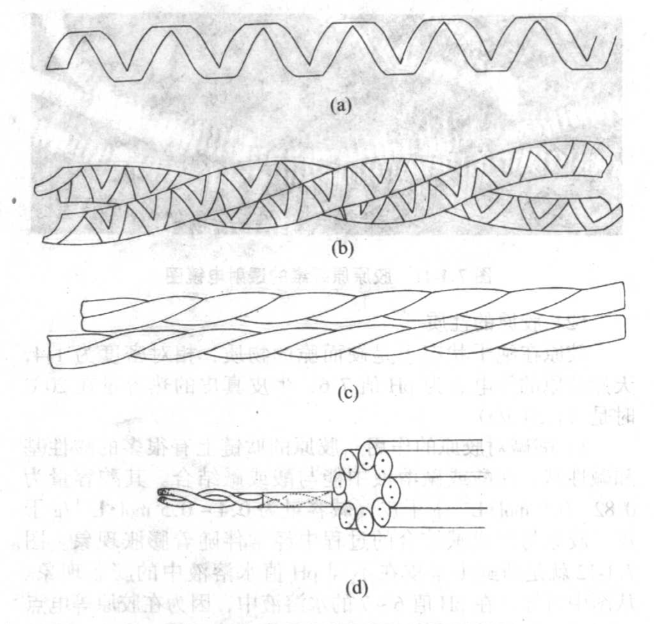


图 7.1-13　角蛋白中间纤丝结构示意图

2）角蛋白基质　它是角蛋白的非纤维组分，是非结构蛋白，约占角蛋白的总量的 40%。它的特点是含疏量高（约 8%），分子量较低。它们填充在中间纤丝的空间，起着纤丝结构间的交联作用。角蛋白基质的组分有几十个之多，主要的有高硫蛋白和高甘氨酸-酪氨酸蛋白。

角蛋白中间纤丝侧向聚集成巨原纤维（macrofibril），后者再形成纺锤细胞（皮质层细胞），皮质层细胞再堆积而成毛。如图 7.1-14 所示。

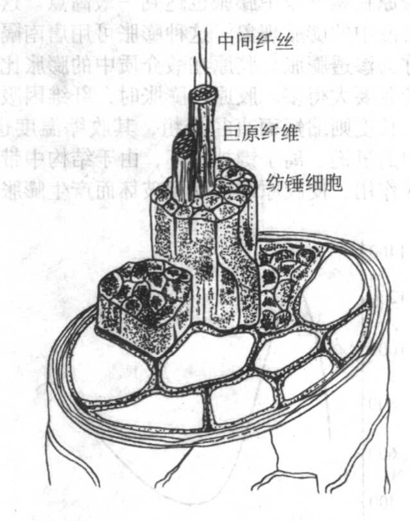


图 7.1-14　毛的结构示意图

（2）角蛋白的性质

1）吸湿性　角蛋白分子中含有很多极性氨基酸，所以它具有亲水性，可以吸收大量的水。当角蛋白吸水达饱和时，吸收的水为纤维量的 33%，最大的吸水量可达到 60%。



角蛋白含有5%的水合水。

2）角蛋白与酸、碱的作用 角蛋白的酸容量是 0.82 mol·L⁻¹/g 角蛋白，碱容量是 0.78 mol·L⁻¹/g 角蛋白。

角蛋白对酸的作用不敏感。当用 1 mol·L⁻¹ HCl 在 80℃ 时处理羊毛8小时，只有35%的肽键被水解，但双硫键交联未破坏。角蛋白的胱氨酸和双硫键甚至在强无机酸溶液中长时间煮沸也未遭受破坏。

角蛋白的双硫键在碱液中被打断而溶解，溶解度随着碱的浓度、作用时间的长短而温度和变化。羊毛在氢氧化钠溶液中的溶解见表7.1-8。

表 7.1-8 羊毛在碱液中的溶解

NaOH 溶液/mol·L⁻¹	处理温度/℃	处理时间/h	羊毛的变化
0.1	65	1	溶解 10%
0.3	65	8	完全溶解
0.6	85～90	1	完全溶解

在碱溶液中，双硫键受氢氧根催化而水解的作用可以用 β-消除反应来解释：如

$$\text{-CH(CO)(NH)-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(CO)(NH)-} \xrightarrow[H_2O]{OH^-} \text{-CH(CO)(NH)-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(CO)(NH)-} \rightleftharpoons$$

$$\text{-C(CO)(NH)=CH}_2 + {}^-\text{S-S-CH}_2\text{-CH(CO)(NH)-} \rightarrow \text{-C(CO)(NH)=CH}_2 + {}^-\text{S-CH}_2\text{-CH(CO)(NH)-} + S$$

脱氢丙氨酰　　S-硫代半胱氨酰盐　　半胱氨酰盐

随着双硫键的不断水解，脱氢丙氨酰和半胱氨酰盐逐渐增多，它们之间可以通过亲核加成产生羊毛氨酸交联：

$$\text{-C(CO)(NH)=CH}_2 + {}^-\text{S-CH}_2\text{-CH(CO)(NH)-} \rightarrow \text{-CH(CO)(NH)-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH(CO)(NH)-}$$

羊毛氨酸交联

此外，肽链上还有一些赖氨酰，其侧链上的 ε－氨基也可以与脱氢丙氨酰上的双键加成，生成赖氨酸正丙氨酸交联：

$$\text{-C(CO)(NH)=CH}_2 + \text{H}_2\text{N-(CH}_2)_4\text{-CH(CO)(NH)-} \rightarrow \text{-CH(CO)(NH)-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_4\text{-CH(CO)(NH)-}$$

赖氨酸正丙氨酸交联

这些新的交联把角蛋白的肽链又重新连接起来，使得毛不会因碱水解而溶解。这种作用在制革脱毛的过程中，被称为“护毛作用”。

3）角蛋白与还原剂的作用 硫化物、硫代物、亚硫酸盐和二甲胺等还原剂可以打断双硫键而使角蛋白溶解。在制革生产中，一般均用硫化钠作脱毛剂。硫化钠在水中生成氢氧化钠和氢硫化钠，如下式：

$$Na_2S + H_2O \longrightarrow NaOH + NaSH$$

碱首先催化角蛋白双硫键水解，生成脱氢丙氨酰和 S－硫代半胱氨酰盐。氢硫化钠则作为亲核试剂，分别与这两个残基反应如下：

$$\text{-C(CO)(NH)=CH}_2 + NaSH \longrightarrow \text{-CH(CO)(NH)-CH}_2\text{-SNa}$$

脱氢丙氨酰

$$\text{-HC(CO)(NH)-CH}_2\text{-S-S}^- + NaSH \longrightarrow \text{-HC(CO)(NH)-CH}_2\text{-SNa} + H\text{-S-S}^-$$

S-硫代半胱氨酰盐

$$P\text{-S-S-}P + 2Na_2S \longrightarrow 2P\text{-S}\cdot Na + Na_2S_2$$

因此，硫化钠阻碍了角蛋白中的肽链间生成新的交联键，起到脱毛作用。

同样，二甲胺的脱毛作用也是亲核反应：

$$P\text{—S—S—}P + 2\,(CH_3)_2NH \rightarrow P\text{—S:N}\,(CH_3)_2 + P\text{—SH}\cdot NH\,(CH_3)_2$$

二甲胺也可以打断角蛋白中的双硫键而使毛溶解。据此可以从中选择一些亲核试剂来开发一些新的脱毛剂。

4）角蛋白与氧化剂的作用 氧化剂与角蛋白的作用，使双硫键断开，将巯基氧化成磺酸，致使角蛋白溶解。早期研究角蛋白曾用过甲酸或过乙酸来制备可溶的角蛋白：

$$P\text{—S—S—}P + 5RCO_3H + H_2O \rightarrow 2P\text{—}SO_3H + 5RCOOH$$

在制革的脱毛中，也曾采用二氧化氯来氧化毛蛋白的双硫键而进行脱毛：

$$4P\text{—S—S—}P + 10ClO_2 + 4H_2O \rightarrow 8P\text{—}SO_3H + 5Cl_2\uparrow$$

这种作用被称为氧化脱毛。

5）酶对角蛋白的作用 由于角蛋白的高度致密的晶体结构，同时在分子中和分子间有较多的双硫键，所以角蛋白不被蛋白酶催化。只有一种存在于皮囊虫消化液中的双硫键还原酶能够催化双硫键而使角蛋白水解。这就是毛料和毛线被虫蛀的原因。用二溴代烷处理毛制品后就可以使毛制品免遭虫蛀。

变性的角蛋白和经氧化剂或还原剂处理的可溶角蛋白则会被胃蛋白酶、胰蛋白酶和木瓜蛋白酶等催化而水解。

6）交联作用 醛类、烷基二卤化物等可以在还原角蛋白的肽链间生成新的交联而改变角蛋白的性能。还原的毛经甲醛处理后，提高了毛的抗拉强度。甲醛与还原角蛋白肽链半胱氨酰的巯基结合，在肽链间生成新的交联：

$$P\text{—SH} + HCHO + HS\text{—}P \rightarrow P\text{—S—CH}_2\text{—S—}P + H_2O$$

也可能在肽链的巯基和另一肽链赖氨酰的氨基间生成交联：

$$P\text{—SH} + HCHO + H_2N\text{—}(CH_2)_4\text{—}P \rightarrow P\text{—S—CH}_2\text{—S—}P + H_2O$$

经甲醛交联的还原毛，其抗拉强度明显增加。毛纺工业就利用这种甲醛修饰来克服毛在亚硫酸盐中的超收缩现象。

用1,3-二溴代丙烷作交联剂处理还原的毛，可以提高毛的耐碱性和防虫蛀性：

$$P\text{—SH} + Br\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Br} \rightarrow P\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—S—}P + 2HBr$$

2.2.4 弹性蛋白

弹性蛋白是组成弹性纤维的蛋白质，是生皮粒面层不可少的组分。动物皮含弹性蛋白不多，牛皮中含量约1%，但是它对皮革的品质有显著的影响。

弹性蛋白的主要特性是具有弹性。它的弹性与蛋白的水化度有关。湿的弹性纤维柔软而富有弹性，可是干燥后，弹性蛋白失去水分，纤维就变得硬而脆了。

从表 7.1-5 中看到弹性蛋白的氨基酸组成与胶原和角蛋白有很大差异。弹性蛋白的极性氨基酸（天冬、谷、精、赖、组）很少，所以它在酸、碱溶液中不膨胀，也不与鞣剂（碱式铬盐、多元酚）结合。由于弹性蛋白分子间有许多牢固的共价交联，所以弹性纤维不溶于水，并耐沸水煮。

弹性纤维以网状构造存在于皮粒面层中，对粒面层的物性有着影响。它限制了皮革粒面的拉伸性，同时也增强了粒面的紧实性。胰酶中含有弹性蛋白酶，在用胰酶软化皮革时，弹性纤维被催化水解一部分，可提高皮革的拉伸力。曾有人研究，在浸灰和软化时，加入一种特制的含有大量细菌弹性蛋白酶的酶制剂，处理后的皮做组织切片检验，结果表明部分弹性纤维被除去，制成的皮革的拉伸力增加，面积变大，手感更柔软。

2.2.5 球状蛋白质和蛋白多糖

胶原纤维间浸润着基质。基质是亲水的胶状物，主要由球状蛋白质和透明质酸、蛋白多糖组成。它们在生皮中起着重要的作用。当生皮干燥后，基质将纤维粘起来，使纤维变硬、变脆。而硫酸肤质蛋白多糖与胶原原纤维结合，好像一个套子包围着原纤维，阻碍了原纤维的松散和与鞣剂的结合。在制革生产的准备操作中应当尽量完全除去球蛋白、白蛋白和蛋白多糖。

1）白蛋白和球蛋白　它们主要是血清的组分。在制革的浸水操作中，曾经检测出浸水液的可溶蛋白质中有牛血清白蛋白。白蛋白在鲜牛皮中有 0.2%。与球蛋白相比，它的分子量较低，溶解度大，稳定性好。在生理 pH 条件下带负电荷。40%的乙醇、2.6～3 mol/L 的硫酸铵和加热均可使它沉淀。

球蛋白有 α、β、γ 等几十种不同的球蛋白。牛皮中有 0.1%～0.2%。它们不溶于清水而溶于盐溶液。它们比白蛋白更容易盐析出来，白蛋白在饱和硫酸铵溶液中才沉液，可是球蛋白只用半饱和的硫酸铵溶液即沉淀。

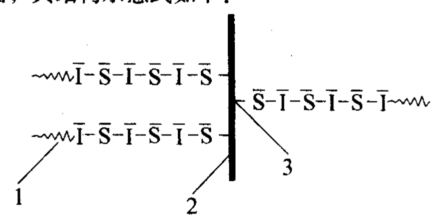
2）糖胺聚糖　它是阴离子长链多糖的高聚物，由重复的二糖单位长链构成，也叫黏多糖。糖胺聚糖又分透明质酸、硫酸软骨素、硫酸肤质、硫酸角质和硫酸肝素。生皮内主要存在着两种糖胺聚糖：透明质酸和硫酸肤质。透明质酸在基质中以纯糖胺聚糖的游离形式存在，分子量达到数十万，水溶液黏度很大。透明质酸的分子式如下：

硫酸肤质则要与某些蛋白质结合而成蛋白多糖，俗称类黏蛋白。

3）硫酸肤质蛋白多糖　在胶原的原纤维表面存在着硫酸肤质蛋白多糖。硫酸肤质是由艾杜糖醛酸与硫酸化氨基半乳糖生成的二糖单位重复聚合的直链高聚物。其分子式如下：

L-艾杜糖醛酸　　硫酸化氨基半乳糖

三条硫酸肤质又与一条非胶原的蛋白核心结合而成硫酸肤质蛋白多糖，其结构示意式如下：



式中：1 为带大量负电荷的硫酸肤质侧链；2 为非胶原的蛋白核心主链；3 为表示硫酸肤质侧链与蛋白核心主链的共价结合；$\bar{\mathrm{I}}$ 为带负电荷的艾杜糖醛酸；$\bar{\mathrm{S}}$ 为带负电荷的硫酸化氨基半乳糖。

硫酸肤质蛋白多糖的侧链带有很多的负电荷，使得它能与胶原原纤维表面产生静电结合而附着于原纤维上，好像在原纤维表面带上一个套子，从而限制了原纤维的松散。在浸灰过程中，当原皮受到强碱的作用，原纤维表面的硫酸肤质蛋白多糖就会被破坏，生成硫酸肤质和非胶原蛋白主链而进入浸灰液中。原纤维表面的套子瓦解后，里面的微原纤维就得到松散。

2.3 常用原料皮

制革原料皮常用的有牛皮、羊皮（山羊和绵羊）、猪皮、马皮等。其他可以制革的皮张种类很多，如鹿皮、羚羊皮、骆驼皮、驼鹿皮、鸵鸟皮、袋鼠皮、鳄鱼皮、蜥蜴皮、蛇皮、蟒皮、蛙皮、鲨鱼皮、鳕鱼皮、海豹皮等等。从世界各种原料皮的加工量来看：牛皮占 65%～70%，山羊皮占 8%～10%，绵羊皮占 10%～12%，猪皮占 3%～5%，其他各种原料皮总和只占 3%。因此，这里只介绍这三种常用的原料皮。

1）黄牛皮　它的毛孔小，粒面细致光滑，表皮薄。表皮层约占皮层厚度的 0.5%。粒面层纤维束细小，编织致密。网状层纤维束粗壮，编织紧密，所以它的物理力学性能最好。黄牛皮网状层厚，皮厚度较均匀，部位差较小，成革利用率高。可用以制作各种鞋面革、底革、服装革、包袋革、家具革和工业革等。

黄牛皮根据牛的年龄大小、姓别不同，皮的品质也有差异。一般可分为犊牛皮、阉牛皮、母牛皮和公牛皮等。犊牛皮是指出生不到 1 岁还没有饲草的小牛皮，粒面细致平滑，粒面层较大牛皮稍厚，伤残少，适于制作高档鞋面革。阉牛皮的纤维编织紧密，厚度均匀，品质最好，皮张幅大，较厚。母牛皮腹部纤维松，结构松散，弹性差。公牛皮粒面较松糙，头肩和腹部的四周较厚，颈部皱痕深大，其纤维束很粗而编织松弛。

牛皮是制革工业的主要原料皮。我国牛皮产量居世界第五位，1995 年已达 2 300 万张，牛皮品质以鲁西牛皮为最好；南阳牛皮、秦川牛皮和晋南牛皮属国内品质一流；最差的当属蒙古牛皮和哈萨克牛皮。蒙古牛皮纤维编织疏松、虻伤多，分布在内蒙古地区、青海、宁夏、新疆、西藏，以及甘肃西南、陕北、晋北雁北地区、冀北和张家口地区等。哈萨克牛皮毛粗，张幅较小，皮薄，纤维编织较松，颈皱明显。

2）水牛皮　水牛皮的特点是毛粗而稀疏，乳突特别明显，粒面还有较深的沟纹，所以粒面粗糙。由此形成其特殊的粒面花纹，深受人们喜爱。水牛皮张幅大，特别厚，但是厚度极不均匀。乳头层纤维束编织极紧密，网状层纤维束编织疏松，所以水牛皮的强度稍差于黄牛皮。过去水牛皮用于制作鞋底革和带革，现在多用于制作沙发革，也可制作软鞋面革和包袋革。



我国水牛皮资源丰富，仅次于印度，居世界第二位，约340万张。主要产于长江和珠江流域。以两广地区、温州、福建、海南岛等的水牛皮品质最好，粒面细致一些，纤维编织较紧密，但皮张小，皮板较薄，适于制造轻革。四川德昌水牛和两湖、安徽的水牛，皮张中等，品质也较好。云南德宏水牛、江汉平原和江浙一带的水牛，皮张大而厚，粒面粗糙，纤维编织疏松，适于制底革和带革。

3）牦牛皮　我国牦牛约占世界总数的90%，年产牦牛皮约200万张。主要分布在西藏、青海、甘肃的甘南州、四川的阿坝和甘孜州、云南西部以及新疆东南部。

牦牛皮的特点是毛长绒厚，脂肪含量不多，粒面比黄牛皮细致，张幅比黄牛皮略小，厚度略薄，网状层纤维编织比黄牛皮网状层疏松，抗拉强度比黄牛皮小。牦牛虻伤很严重。

4）山羊皮　我国制革业称它为山羊板皮，产量居世界第一位，1995年统计年产量达到7 360万张，国产山羊皮可分：四川路、汉口路、济宁路、华北路和云贵路。四川路张幅较大，汉口路张幅略小。这两路山羊板皮品质最好，享誉国内外，可用于制作高档鞋面革（打光或仿打光鞋面革）。济宁路也叫山东路，皮板较薄、张幅较小，品质不亚于四川路和汉口路。华北路皮板厚，张幅较大，粒面较粗糙。好的华北路山羊皮可用于制作鞋正面革和正面服装革，质量较差的可制作绒面革、手套革和衬里革。云贵路山羊皮张幅大、皮板厚，粒面较粗糙，伤残多，品质较差。

山羊皮的表皮层比牛皮的稍厚，占皮层厚度的2%～4%。毛分布较密，针毛多以三根为一组呈品字形或一字形排列，形成其独特的覆瓦状粒纹。它的乳头层厚，占真皮层厚度的50%，而且纤维束编织紧密。网状层纤维束编织较牛皮疏松。所以在制革准备操作中应当注意既要使乳头层纤维结构适度松散，又要避免网状层结构过度松散。山羊皮部位差较大，颈部厚，纤维编织紧密，腹部薄，纤维编织松软。在加工过程中要加强对颈部的处理。

5）绵羊皮　绵羊皮又分粗毛绵羊皮和细毛绵羊皮。细毛绵羊皮的毛被比粗毛绵羊皮的发达，而毛越细密越好，但皮的组织结构越疏松。制革要求皮板质地好，所以粗毛绵羊皮适于制革，而细毛绵羊皮适于制裘。不适于制裘的细毛绵羊皮也可用于制革。

粗毛绵羊有蒙古羊、西藏羊和哈萨克羊等，分布在内蒙、东化、华北、西北、西藏及四川西部高原区。另外还有寒羊、滩羊、湖羊等，绵羊皮年产量为8 400万张（1995年），占世界绵羊皮产量的首位。

绵羊皮的表皮比牛皮厚，比山羊皮略薄，占皮层厚度的1.8%～2.5%。乳头层比山羊皮的稍厚，比牛皮的更厚，约占真皮层厚度的50%～70%。乳头层内毛囊、脂腺、汗腺数量极多，脂肪细胞过多，在脱毛、浸灰、软化、脱脂后，在乳头层和网状层交界处留下很多空隙。网状层纤维束较细，织角小，胶原纤维束走向与粒面平行，编织疏松。上述绵羊皮组织结构使得绵羊革更加松软，延伸率大，强度较低，透水性较高。因此，绵羊皮更适于制作服装革、手套革。大而厚的绵羊皮也能用于制作鞋面革。

绵羊皮毛孔细小，排成长列，分布均匀，没有乳突，因此粒面光滑细致。绵羊皮油脂含量高达30%以上，主要在颈部和背脊部位以及臀部，在加工时应首先注意脱脂。

6）猪皮　我国是世界上猪皮最多的国家，年产量达到9 000万张（1996年）。猪皮是我国制革主要原料皮之一，猪的种类有华北型、华中型、华北华中过渡型、华南型、西南型和高原型等48种。华中型的金华猪毛细短少，粒面平细，厚薄均匀，纤维紧密，是全国最好的猪皮。宁乡猪、滇南小耳猪、太湖猪、华中两头乌、陆川猪、槐猪等品质也好。全国各地还引进了巴克夏猪、约克夏猪和长白猪，这些猪皮张幅大、毛孔小、粒面平细、厚薄均匀，品质优良。各地先后引进猪种与本地猪种杂交，改良猪皮品质，效果很好。如四川以长白猪种与成华猪种杂交改良的长成猪，毛孔细、粒面平细，厚薄均匀度和张幅大小都介于长白猪和成华猪之间，成为全国闻名的猪皮。

猪皮毛被稀疏，猪毛为三根一组成品字形排列，毛孔粗、乳突较水牛皮的显著。这就形成了猪皮特殊的粒面花纹。猪皮的表皮层厚，占皮层厚度的2%～5%。猪毛贯穿整个皮层，所以真皮层不分乳头层和网状层（见图7.1-15）。真皮层根据纤维束粗细和编织的紧密可分为三层。上层胶原纤维束细小，编织较疏松，织角低，在加工时如处理不当，则猪皮易在此层产生松面。真皮中层纤维束粗壮，互相交织紧密，织角高，这层决定了猪皮有较大的强度（见图7.1-4）。真皮下层纤维束逐渐变细，编织也较中层疏松，织角较低。接近皮下脂肪层纤维束几乎呈平行走向。猪皮的部位差大，臀部皮最厚，背部亦较厚，臀背部纤维束粗壮、笔直，编织特别紧密，因此臀背部强度大，耐磨性好而延伸性小，不易变形。腹部皮最薄，纤维束细小，弯曲，编织疏松，故腹部强度低而延伸率特大。颈肩部厚度、纤维束粗细度和编织的紧密度都介于臀部和腹部之间。

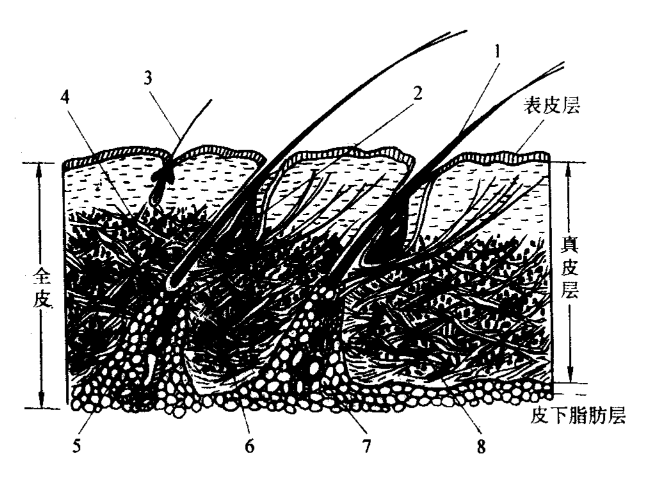


图7.1-15　猪皮组织结构示意图（纵切）

1—毛；2—脂腺；3—绒毛；4—束毛肌；5—脂肪锥；6—竖毛肌；7—汗腺；8—胶原纤维束

猪皮的皮下脂肪组织都是由脂肪细胞组成。皮下组织还有许多脂肪锥嵌入真皮内，三根一组的猪毛就从脂肪锥长出（见图7.1-15）。当锥内的脂肪细胞除去后，在猪皮肉面就留下许多凹进去的锥坑，俗称“油窝”。脂肪锥的大小、高低、疏密都因部位不同而异。臀部脂肪锥高而小，长得密集。颈部和腹部的脂肪锥却长得低而大，也少。所以臀部的油脂不容易脱尽，要加强机械刮油和化学的多次脱脂。此外，猪皮颈部的脂腺特别发达，在毛囊周围和纤维束之间，所以猪皮是多脂皮，其脂类含量为鲜皮重的10%～30%，仅次于绵羊皮。

猪皮的弹性纤维和肌肉组织也比较多。在毛根一侧有一束肌肉，位于毛上部与粒面平行，起到将三根毛聚拢的作用，所以命名它为束毛肌。制造过程中，对较多的弹性纤维、竖毛肌和束毛肌也应加强处理，以获得柔软的皮革。

2.4　防腐和保存

刚从屠宰的动物体上剥下来的皮称为鲜皮。动物皮上带有多种细菌，鲜皮又含大量水分（约占皮重的三分之一左右），因此鲜皮很快受细菌作用而变质、腐烂。另外，动物



皮中的酶在动物死后使皮蛋白质水解而产生皮的“自溶化”作用。所以鲜皮必须及时防腐以保证原料皮的质量。

生皮的防腐方法有：干燥、盐腌、浸酸和冷冻等。

(1) 干燥法

最简便的方法是将鲜皮铺于地上或石头上晒干。这种方法保存的生皮，被称为淡干皮（或甜干板）。由于地面通风差，暴晒面温度高，生皮局部会出现烫伤、翘曲、皱缩等缺陷。如将生皮挂晾于绳或杆上晒干，干燥快，不会烫伤，但仍会皱缩，皮形不规则。这些干燥的皮俗称缩板皮。也有将皮绷于架上或木杆上晒干，皮形平整，干燥均匀，称为撑板皮。干燥法受气候影响大，干燥不及时，皮易变质、腐烂；干燥过快，皮纤维黏结过强，在加工过程中浸水回软困难，影响成革质量。这种方法适宜小皮，如山羊皮防腐。猪皮因脂肪含量过大，不宜采用。

淡干皮的水分含量约10%～15%，质量减少50%～60%（鲜皮重），厚度减少到50%，面积缩小12%（挂晾）。

(2) 盐腌法

用食盐腌制鲜皮，因其价廉易得，被普遍采用。根据腌制的方式，又可分为撒盐法和盐水腌法。

1）撒盐法　将盐直接撒在清洗干净，削去浮肉、脂肪的鲜皮上。然后一张一张地叠造成1.5 m～2.5 m的垛。6～10天左右即成。盐的用量一般为鲜皮重的25%～50%。盐粒大小：大牛皮用2～3 mm，小牛皮用1～2 mm。食盐颗粒大了溶化慢，皮张不能及时吸收，影响防腐效果；食盐颗粒太小，溶化快，易随皮内排出的水流失，影响皮吸收，盐量不足。此法的缺点是：盐腌往往不均匀，易产生脱毛、缺面等缺陷。为了保证盐皮的质量，在盐中还可加入少量防腐剂如Busan 1193，或碳酸钠、酸性亚硫酸盐，以改变盐皮的pH值，防止盐皮产生红斑。

2）盐水腌法　将屠宰厂的鲜皮用水洗去污物，去肉后，投入饱和食盐水中浸泡16～24 h，食盐含量为25%以上，液比为2.5～4。也可以在转鼓中操作，食盐用量约为鲜皮重的35%，转鼓转动8 h即可。盐水腌过的皮再一张张撒少许盐后堆垛。盐水腌法保存皮的质量比撒盐法为优，盐渗透迅速而均匀，皮中的白蛋白和清蛋白被除去，盐皮保存时间长。但耗盐量大，约为鲜皮重的50%～60%。

撒盐法和盐水腌法腌制的皮叫盐湿皮。盐湿皮经干燥至含水分18%～25%时，便成为盐干皮。盐干皮质量轻，便于运输。皮板质地较淡干皮好。

(3) 浸酸法

主要用于脱毛绵羊皮的保存。绵羊皮经脱毛、浸灰和脱灰后，进行浸酸处理。浸酸液配方为水100%～120%，食盐12%～15%，硫酸（98%）1.5%～2%（以上用量百分率均以灰皮质量计)。浸酸液温度15℃，pH值约为2.0，时间2～3 h。浸酸皮切勿接触水，应密封保存在温度较低的地方，以防止皮质为酸所分解。保存期间也要防止吹干，一般可保存几个月。

(4) 低温保存法

在寒冷地区冬季，将剥下的动物皮放在室外（温度在零下10℃左右)，动物皮即冻结而不致腐烂。这种方法称为冷冻法。皮冻结后非常坚硬，易于折断；皮内水分结冰，体积变大而使皮纤维结构受到损伤；冷冻皮的解冻也会影响革的质量。在解冻时要注意冷冻的速度和温度。迅速解冻，由于水迅速地蒸发，来不及浸润皮纤维，因而获得纤维脱水的生皮；而当温度升高解冻，细菌会迅速繁殖，导致生皮腐烂。

国外有的原皮加工厂安装大功率的冷冻机组，将鲜皮进行速冻处理或通入冷空气降温使鲜皮冷冻，这些也只是短期保存而已。

2.5　原料皮缺陷

凡是可以使生皮价值降低的损伤，都叫缺陷。对原料皮缺陷的形成原因，缺陷的识别和防止产生缺陷的方法是很重要的。生皮上有了缺陷，一般的要使成革等级降低，严重的则无法在制革上应用。

按缺陷产生的时期分为动物生活时期发生的生活期缺陷和宰杀后生皮加工和储存时形成的死后缺陷。现将这两种缺陷介绍如下。

(1) 生活期缺陷

1）机械伤　有鞍伤、挽具伤、套伤、鞭伤、剪伤、撞击伤、咬伤、舐伤、划刺伤、烙印等。皮子上有机械伤的部分，严重的一般没有毛，成硬疤；轻的长有白毛，轻微的划伤不易看出，但在成品上显亮痕。

2）病虫害伤　有痘伤、虻眼、虱疔、癣癞、炭疽、鹅口疮等。

病害以炭疽病的皮危害最大，操作人员接触此带菌皮，即传染上炭疽病。此病的死亡率极高。带病原料皮应及时处理。因害炭疽病死亡的牲畜，应将病死畜连皮烧毁掉。

痘疤多见于羊皮的两侧，将原料皮对光照看时可发现豆子大小的圆形亮点。成品革时成为孔洞或者粒面下陷。

寄生虫危害最大的是牛虻，其次是虱和癣癞。牛虻也叫牛蝇，多见于西北牛皮和山区的南牛皮上。野生的麂皮等也多受其害。虻在牛的背臀部咬穿成孔的叫虻眼；虻眼长愈后形成与原来组织不同结构的硬疤叫虻点，或虻底。这些封了口的虻点在成革上也要显现出来，影响成品质量。虻害多在皮的背部和臀部，使得这部分皮无法很好利用。故防止牛虻伤害，具有重大的意义。

3）饲养管理不良带来的缺陷　有卧栏（粪尿）伤、肷包、瘦板、皮皱（包括颈皱、肥皱）等。

(2) 死后的缺陷

1）剥皮的缺陷　皮形不正、描刀伤、削薄、刀洞、淤血皮、死板等。这些缺陷对成革质量有一定影响。

2）防腐的缺陷　防腐不及时或效果不好，原料皮易掉毛或腐烂发臭。防腐方法不好也会出现曝晒、灼烧、烟熏、油烧、卷边、盐斑等伤害。

3）保存中的缺陷　如受热、受潮易生霉板、红斑、压裂伤等。

3　鞣前准备

鞣前准备包括组批、浸水、脱毛浸灰、脱灰、软化、浸酸等化学的处理，以及去肉、剖层、分割等机械操作。

皮革具有天然的粒面花纹（粒纹），因此要求原料皮的毛被和表皮都要去掉，才能显露出干净而清晰的粒面。各种皮革都有不同的物理性能（如抗张强度、延伸性、弹性、曲挠性等），原料皮内的纤维间质（球状蛋白质和透明质酸等）都要从真皮层内去掉，同时要让皮纤维适度地膨胀，并除去原纤维表面的硫酸肤质蛋白多糖，才能充分地松散胶原纤维，让所用的鞣剂、染料和加脂剂、复鞣剂等能够进入真皮的微观结构，使皮胶原变性。鞣前准备各工序都是制革生产的很重要的工序，不论哪个工序控制处理不当，都会严重影响成品革的品质，所以制革界都认为“准备是基础”。

3.1　组批浸水

(1) 组批

组织生产批是投产前的一道重要工序。原料皮由于动物的生长区域不同、饲养生活条件不同、性别和年龄的不同以



及宰杀的季节不同，其组织构造有着一些差异，如果不加区分地混杂成一起处理，结果必然是一些皮处理比较适当，一些皮不是处理过头就是处理不足，造成成品革的品质不一。组批就是将原料皮按种属、路分、性别、皮张大小、重量、保存方法和伤残等来分别组成生产批，进行加工。

（2）浸水

经过保存处理的生皮都失去一定的水分，皮纤维结构有所改变。特别是淡干皮失去大量水分后，纤维间质把皮纤维粘接在一起，阻碍了水和化学品的进入，将严重影响生皮在浸灰中的膨胀和皮纤维的充分松散。因此浸水的主要作用是使防腐保存的原料皮重新充水，使其尽量恢复到接近鲜皮的状态。

原料皮一般都含有污物，如泥土、粪便、血液等，还有大量的防腐剂。大量的盐在皮中要影响下一工序浸灰的质量，污物含有大量细菌，所以皮上的污物和防腐剂也应当除去。此外，生皮中的球状蛋白质是皮革不需要的成分，在浸水过程中也应除去大部分。盐皮中的清蛋白和白蛋白在保存过程中就溶于盐水中而流失，在浸水过程中除去的较少。

生皮浸水的好坏对成品革的品质有着影响，生皮的充水取决于多种因素。

1）水的性质和用量　制革厂的用水量很多，水的水质对制品及成革品质都有影响。水质要求不含铁质，无悬浮物和有机物。准备操作和铬鞣以用中硬度水为宜，植鞣、染色和乳液加脂要求用软水，浸水用水更要求含较少的腐败菌。

制革生产中水的用量表示方法有两种：一种是用“液比”，另一种是以皮的质量为基准的百分比表示。

$$液比=\frac{操作液的体积\ (L)}{皮的质量\ (kg)}$$

如果液比为2，即100 kg的皮用水（或操作液）200 L。如以百分比表示，水量为100%，即100 kg的皮用水100 L。

浸水用水量视所用设备而异。干皮应先在池子中浸泡，黄牛淡干皮的液比为8～10，盐干皮的液比为7～8，待皮浸泡软后，可转到划槽或转鼓中浸水。黄牛盐湿皮在划槽或转鼓中浸水，液比为2～3。

2）细菌作用　原料皮经过防腐处理后，皮中的细菌只受到抑制而未死亡。浸水时，防腐剂溶入水中，被水稀释而失去对细菌的抑制作用，细菌大量繁殖，使生皮产生缺陷，如针眼、缺面等。

为了控制水中细菌的繁殖，避免生皮遭受损失，就应当换水。前人试验得出，在水温为20℃，浸水10小时就要换一次水，如水温为25℃，则应4小时换一次水。避免烂皮的最好方法是加入防腐剂，如次氯酸钠、漂白粉、氟硅酸钠等。现代的高效防腐剂有：备防多（Prevental）WB、爱杀特（Aracit）DA、Busan 30L等。高敌霉（Cortymol）LP是不含酚的高效杀菌剂。

3）添加剂　浸水时间长，特别是干皮浸水需要4～5天，皮胶原易水解或受细菌腐蚀。为了缩短浸水时间，使球状蛋白质尽量溶解出来达到浸水的目的，常在浸水时添加化学品来加速浸水。这些添加剂如下。

碱性添加剂：常用的有氢氧化钠、硫化钠、多硫化钠、纯碱等。碱的用量以使浸水液的pH值保持在9～10左右为宜，如果碱加多了，浸水液的pH值超过10.5就会引起对生皮不利的膨胀。当浸水液pH值在8.5～10时，不但可以抑制细菌繁殖，还可加速生皮充水。

表面活性剂：表面活性剂可以加速水进入皮内，缩短浸水时间。常用的有阴离子表面活性剂：脂肪醇硫酸酯、丁二酸酯磺酸钠、硫酸化烯烃等。非离子型有：聚氧乙烯烷基醚（渗透剂JFC）、聚氧乙烯烷基苯醚（OP-10）。阴离子型有：季铵盐型（十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵等）。非离子表面活性剂还有脱脂作用，阳离子表面活性剂有杀菌作用。

酶制剂：近代开发出了专门用于浸水的酶制剂，它们可以使生皮内的球状蛋白质水解快而充分，除去皮内的蛋白多糖，并增进浸水时的脱脂作用，从而促进皮纤维在浸灰时得以充分松散，减少皮革血管痕和肥皱的作用。

现代应用生物技术已经研究出了皮革浸水用的酶制剂，意大利Lamberti公司出品的LederzimRV是一种很稳定的液体浸水酶制剂，在pH值7.5～9.5的范围内使用，非常方便。国内市场上有许多进口的浸水酶制剂，如皮威特（Pellvit）C、巴新美（Basozym）S20、ActazymS、山德贝特（Sandobate）SAN等。在使用浸水酶制剂时，应当考虑酶制剂与表面活性剂、杀菌剂的配伍。阴离子和阳离子表面活性剂都要对酶产生抑制作用，非离子渗透剂或乳化剂对酶的影响很小，所以浸水酶可以与非离子渗透剂和脱脂剂一起使用。这些渗透剂和脱脂剂有：渗透剂JFC、润湿剂玻隆（Borron）A、优沙邦（Eusapon）S、拜莫（Baymol）A液体等，脱脂剂玻隆T、拜莫AN、优沙邦S等。

在浸水时为防止细菌对皮的伤害，需要添加杀菌剂。在采用酶制剂浸水时，应注意杀菌剂对浸水酶的抑制作用。制革常用的杀菌剂Busan 30L、Mergal KM265都是以2-硫氰基甲基苯并噻唑（TCMTB）为主成分的杀菌剂，对浸水酶无抑制作用。此外，爱杀特K、高敌霉LP等也可与浸水酶同时使用。

在用浸水酶制剂时，浸水浴的温度一般应保持在20℃左右，不要超过25℃。浸水浴的pH值应视酶制剂的最适pH值而定。皮威特C的最适pH值为8.5～11.0，浸水时的pH值在初期为10.0～10.5，浸水末期为9.5。用巴新美S20酶浸水剂时，开始浸水浴的pH值调至10.0～10.2，浸水结束时，pH值保持在9.5。

4）浸水的pH值　从图7.1-12皮胶原的膨胀曲线可以看到，当pH值在5～8时，皮的膨胀最小，到pH值为8时，皮开始膨胀，水中pH值再增大，皮的膨胀也明显加大，至pH值升到12.5时，膨胀达到最大。根据现代的观点，皮胶原的膨胀以缓慢增加为好，不宜急剧膨胀。浸灰时，灰液的pH值为12～13，则浸水时pH值为9～10较好，如pH值在8以下，皮革不膨胀，但水中的细菌繁殖快，要腐蚀皮胶原。pH值在8.5～10，细菌作用被抑制，皮产生轻度膨胀，到浸灰时pH值再逐渐升至12，这样使皮胶原结构不会急剧变化，有利于皮革的面积得率增加。由于轻革交易以面积来计算，革的面积增加，产值就增大。因此，浸水开始时要添加一些碱，使水浴pH值在10左右，碱向生皮内渗入并溶解皮内的球状蛋白质，浸水终结时，水浴的pH值便降至9.5左右。

5）浸水温度　水浴温度升高，可以使浸水快速，浸水时间缩短。但是水温不要大于28℃，而且要加入杀菌剂。浸水浴温度低会延长浸水时间，而引起皮质损失。

6）浸水方法　①淡干皮浸水一般先在池子中浸泡，因为干皮在回软前不能弯折。黄牛淡干皮在池子中浸泡1～2 d，开摺，割去头、蹄、尾等，小的皮即可投入转鼓浸水，借助转动的机械作用，使水透入皮内，回软皮纤维。2 d后出鼓，机器去肉，修边、水洗，再浸清水过夜。次日出鼓、控水、称重，即转入脱毛浸灰工序。这样需要3～4 d。大而厚的干皮浸水则需要5～7 d。这种方法浸水时间太长，水的用量也很大。现代多采用快速浸水法，用化学和机械作用来使水透入皮内。采用倾斜转鼓浸水，液比为6，加入干皮重（以下均同）1%的渗透剂JFC，1%液体烧碱（30%）和5%次氯酸钠，控制浸水浴液的开始pH值为10、水温为28℃左

右，投入皮后，开动转鼓转 2~3 min，停 30 min，转 2 min，如此停转反复进行 8 次（约 4 h），然后静置 5 h，再加皮重 1.5%的液体烧碱（30%），连续转动 20 h，检查皮基本回软，浸水液 pH 为 8.5~9.0，出鼓，去肉，割去头尾脚爪，再浸水 5 h，即可交脱毛浸灰工序。山羊淡干皮一般在划槽中浸水。

② 黄牛盐湿皮浸水在转鼓中进行，并添加渗透剂、浸水酶制剂和碱等。浸水分两次，预浸水是洗去皮中的盐、血和粪等污物；主浸水则是完成皮的充水。以下各种化料的百分率均以盐皮重计算。

预浸水：液比为 2，加入 0.2%玻隆 A，水温 22℃，转动 2~4 h，pH 值 7.1。

主浸水：液比为 2，加入 0.4%皮威特 C，0.2%爱杀特 K，0.4%纯碱，0.2%玻隆 A，水温 27℃，转动 2 h，然后每停 2 h，转动 15 min，总共浸水时间 14~16 h，pH 值 9.5。出鼓、去肉、割去头尾脚爪，称重，转脱毛浸灰工序。

③ 猪盐湿皮浸水与牛盐湿皮相似。由于猪皮脂肪较多，所以在浸水时，即添加脱脂剂和纯碱同时进行脱脂。以下各种化料的百分率均以盐皮重计算。

预浸水：液比 2，水温 30℃，加 0.05%爱杀特 DA，0.3%玻隆 T（脱脂剂），0.3%玻隆 A，0.6%纯碱，转动 2 h，出鼓，去肉。

水洗：液比 2，水温 28℃，加 0.2%玻隆 A，转动 15 min，出鼓，去肉。

主浸水：液比 1.5，水温 28℃，加入 0.3%皮威特 C，0.1%爱杀特 DA，1.2%纯碱，0.3%玻隆 A，0.3%玻隆 T，转动 2 h，停 50 min，转 10 min，如此停转反复进行 10 次，总浸水时间 12 h，浸水终止时水温 27℃，pH 值 9.5，水浴波美度 < 3.5°Bé。

水洗：液比 2，水温 28℃，转 15 min。出鼓。将皮转至脱毛浸灰工序。

7）浸水过程的控制　浸水的好坏与成革品质关系很大。以淡干皮为例，浸水过度，皮质损失过多，轻则使成革空松，重则使粒面层和网状层纤维削弱，两层分离而造成松面。浸水不足，整张皮充水不均匀，纤维间质溶解不完全，影响脱毛浸灰不均匀，导致皮纤维松散不够，也连带影响鞣制效果，造成皮革僵硬、扁薄、弹性差、延伸性小和起绒性差等缺陷。

浸水操作过程应按操作规程严格控制水浴的温度和 pH 值、浸水时间。转鼓的转速一般为 2~4 r/min。

原料皮浸水的程度，通常均用感观检查。浸水适度的皮，臀部切口为乳白色，没有“黄心”，全张皮柔软，用手折摸臀背部时，应感觉不出皮心发硬。浸水时如出现局部掉毛（溜毛）现象，轻则使成革粒面局部发暗无光（缺面），重则造成成革出现针孔、烂面现象。发生这种情况应当提前结束浸水转入下工序。

3.2　脱脂

脂质在皮中会妨碍化学材料的渗透，脂质中的饱和脂肪酸在铬鞣时要与铬盐生成铬皂，使蓝皮产生铬斑，同时因为铬皂消耗了铬盐，降低了革的含铬量。铬皂也会造成后工序染色不均匀，使成革产生色花的缺陷。所以，多脂原料皮如猪皮和绵羊皮，在准备操作中要进行脱脂，某些牛皮如奶牛皮和阉牛皮都含有较多的脂质，也要进行脱脂，但是这种脱脂常与其他操作如浸灰和软化等同步完成。生产中常用的脱脂方法有：皂化法、乳化法、溶剂脱脂和酶法等化学方法。

1）皂化法　脂类在碱液中水解（皂化）生成能溶于水的脂肪酸盐。原料皮和脂类大部分为脂肪酸甘油酯，它在碱液中水解的反应式如下：

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOR \\ | \\ CH-OCOR' \\ | \\ CH_2-OCOR'' \end{array} + 3NaOH \xrightarrow{皂化} \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + \begin{array}{l} RCOONa \\ R'COONa \\ R''COONa \end{array}$$

甘油三酸酯　　甘油　　脂肪酸钠

生产上常用纯碱来脱脂。纯碱在水中逐渐水解，生成氢氧化钠，皂化脂类，这样对脱脂皮的膨胀较缓和。猪皮脱脂采用纯碱，先将盐湿猪皮水洗，再在转鼓中浸水 30~60 min 脱脂：液比 2~2.5，水温 36~38℃，纯碱 2.5%，转 60 min，用温水洗，再按上述条件脱一次脂。

2）乳化法　这是用表面活性剂乳化皮内外的脂类，再用水洗去乳化液。乳化剂为非离子型的脱脂效果最好。例如，聚氧乙烯辛基酚醚和聚氧乙烯烷基酚醚都是较好的脱脂乳化剂，但是辛基酚和壬基酚具有致癌作用，是国外的禁用化料。采用数种表面活性剂混合的脱脂剂具有很好的脱脂能力，如（Iragol DA）等。也有非离子和阴离子表面活性剂混合的脱脂剂，如克油脱（Correctol）L352S，特鲁邦（Trupon）PZ 等。

采用皂化和乳化法结合脱脂是一种较为经济的方法。制革厂常用的配方是：2%纯碱和 0.5%洗衣粉（烷基苯磺酸钠），2%纯碱和 0.3%渗透剂 JFC，2%纯碱和 1%洗洁精等。

3）溶剂法　这是利用有机溶剂溶解皮中的脂类而脱脂的方法。溶剂有煤油、石油醚、二氯乙烷和三氯乙烯等。二氯乙烷和三氯乙烯的脱脂效果好，可是成本高，回收溶剂的设备费用高。煤油成本低廉，脱脂效果也好，但气味难闻，不利于环境保护。将溶剂与表面活性剂结合进行脱脂，效果最好。因此化工厂家筛选出最适合于原皮脱脂的溶剂，再与非离子表面活性剂混合而制成脱脂剂。例如，脱脂剂 XQ-DF，特拉力士（Tetralix）SME，帕丝托索（Pastosol）DEGM，脱脂剂 KN 等。

加工猪皮、绵羊皮等多脂皮时，为了脱净皮中的脂类，以采用分步脱脂操作效果最好。就是在浸水、浸灰、软化、浸酸操作中都添加一些脱脂剂，与这些操作同步进行脱脂。

3.3　脱毛浸灰

制革的第二个重要工序就是去掉皮上的毛和表皮组织——脱毛，同时还要使皮经过浸碱而膨胀，碱膨胀是打开皮纤维的结构，使皮纤维充分松散的关键操作，会严重影响皮革的品质。如果皮膨胀不够，胶原纤维分散得不充分，就会影响胶原与鞣剂结合不好，致使成品革偏硬，丰满弹性差，成了次品。如果皮膨胀过度，则胶原水解多了，皮质损失大，成品革显得空松、扁薄，强度降低，也成了次品。

3.3.1　脱毛

碱法脱毛是目前国内外制革使用的一种最普遍的脱毛方法，因为此法技术成熟，操作简便，成本低。脱毛后的皮叫做裸皮。其他还有酶脱毛、二甲胺脱毛和氧化脱毛。

（1）酶脱毛

应用酶制剂（主要是蛋白酶）可以破坏表皮生发层和毛根鞘的细胞组织，同时破坏毛乳头和毛球底部的细胞组织，从而削弱了毛球与毛乳头的联系以及毛干与毛袋的联系，达到脱毛的目的。酶脱毛是从发汗法脱毛得到的启示。人们为了使绵羊皮上的毛不受灰水的损伤，保证羊毛的质量，将浸水后的绵羊皮挂在室温 15~20℃的密闭室中，过 4~6 天后，皮上的毛就可以用手工推下来，然后加工皮板。这种脱毛方法就称为发汗法。逐渐人们认识到这种方法脱毛是由于原料皮上的细菌分泌出来的蛋白酶作用毛根而使毛得以脱去。罗姆首先用胰酶制剂脱毛，称之为 ARAZYM 法，美国曾用此法生产山羊鞋面革。从细菌、霉菌和放线菌等微生物中产生



的一些蛋白酶都具有比胰酶更好的脱毛作用。我国在 20 世纪 60 年代末期成功地推出了猪革酶脱毛新工艺，并且迅速地在全国推广生产。国产的脱毛酶制剂有：枯草杆菌 1398 蛋白酶、放线菌 166 蛋白酶、短小芽孢杆菌 209 蛋白酶、2709 蛋白酶等。

酶脱毛的方法如下。

1）转鼓有温有浴酶脱毛　将盐猪皮去肉、组批、称重、水洗、脱脂、拔毛、选皮称重、碱膨胀、片臀部、称重、脱碱后进行酶脱毛。

酶脱毛：在转鼓中投入猪皮，加入皮重 50% 的水，水温为 38～40℃，再将 166 蛋白酶加入鼓内，酶的用量为每克皮用 190～210 U。转动 20 min，再加入胰酶（酪蛋白转化力 25 倍）0.40%（以碱皮重计），锯木屑 0.5%（以碱皮重计），转动 20 min，以后停 5 min，转 5 min，检查脱毛情况，要求毛基本脱尽。如未脱尽，则再转 5 min，停 5 min，再检查。如此反复转动 5 min，停鼓检查 5 min，直至毛脱尽为止。脱毛时间，总共约 85～95 min。然后立即水洗、浸酸、铬鞣。

2）滚酶堆置酶脱毛　将盐猪皮去肉、组批、称重、水洗、脱脂、水洗后将皮控干再滚酶。

滚酶：1398 蛋白酶(5 万单位)　0.3%(以去肉皮重计,下同)
　　硫酸铵　0.8%～1%
　　食盐　5%，转 40 min，检查 pH 值 7～8

臀部涂酶：1398 蛋白酶（5 万单位）　0.5%
　　米糠　0.5%
　　硫酸铵　0.1%
　　水　6%

将上述材料混合后，调成糊状，涂于皮臀部肉面。然后将皮肉面对肉面堆置于室内，室温 20～22℃。堆 4～5 d，检查毛容易用手拔掉，臀部皮柔软，即可停止堆放。然后进行推毛、碱膨胀水洗、剖层等操作。

酶法脱毛能够消除碱法脱毛时硫化物对环境的污染，是清洁化制革的一个方向。它的缺点是技术控制要求很严格，稍不注意就会使革产生松面缺陷，再加之成本较碱法高，目前国内外制革厂几乎全部使用碱法脱毛。

（2）二甲胺脱毛

二甲胺可以破坏角蛋白分子的双硫键，具有较好的脱毛作用（见本章角蛋白性质一节）。硫酸二甲胺作为脱毛剂，可缩短浸灰时间，消除硫化物的污染，但是它在脱毛过程中产生的生成物有致癌作用，因此，制革厂已禁止使用二甲胺脱毛。

（3）氧化脱毛

前面已经提到氧化剂（ClO_2）可以打断角蛋白的双硫键（见本章角蛋白性质一节）而产生脱毛作用。一般用亚氯酸钠作脱毛剂，在酸性介质中脱毛。

亚氯酸钠在酸性介质中分解，放出二氧化氯：

$$5NaClO_2 + 4HCl \longrightarrow 4ClO_2\uparrow + 5NaCl + 2H_2O$$

$$4P—S—S—P + 10ClO_2 + 4H_2O \longrightarrow 8P—SO_3H + 5Cl_2\uparrow$$

ClO_2 的生成取决于介质的酸性，当脱毛液的 pH 值为 4.5 时，氧化剂分解速率很慢，不足以氧化毛。必须使脱毛液的 pH 值在 3.0～3.5 时，才导致脱毛作用发生。

这个方法的优点如下。

1）这种方法处理的裸皮不受酸、碱的膨胀和长时间处理影响，皮质损失少，成革紧实，不松面。粒面洁净，成革面积增加 2%～4%。

2）由于脱毛在酸性介质中进行，裸皮在脱毛后就可以直接铬鞣。这种方法将脱毛浸灰、脱毛、软化和浸酸等操作合而为一，大大缩短了生产周期。

此法缺点是操作控制要特别小心，如果大量产生二氧化氯气体，可能引起转鼓爆炸。另外要求转鼓密封性能好，否则产生的气体从转鼓内逸出，对操作人员毒害很大。而且转鼓的腐蚀很严重，维修保养费用高。20 世纪 60 年代我国曾经成功地试验了氧化脱毛法，并曾在牛鞋面革生产上应用，成革品质较好，解决了松面问题。只是因为生产成本高，设备腐蚀严重，已停止用此法生产。

3.3.2　灰碱法脱毛

灰碱法是制革普遍用的脱毛方法。就是将皮浸入加有硫化钠和石灰的溶液中进行脱毛。制革业习惯将这个操作叫浸灰。石灰液含氢氧化钙对皮胶原的膨胀作用缓和，浸灰时间越长，对胶原纤维的松散越好。硫化钠是脱毛剂，其脱毛原理见本章“角蛋白的性质”一文。

浸灰的另一重要的作用就是使皮膨胀。这时胶原分子间的氢键、疏水键以及范德瓦尔斯力由于膨胀作用而受到破坏，使得胶原纤维间及其微观结构（微原纤维、胶原分子链）得以分散。而碱液渗入皮内，又要使原纤维表面的硫酸肤质蛋白多糖溶解，使原纤维得到松散，同时皮中残存的纤维间质也被进一步除去。这些都达到使皮纤维充分松散的目的。浸灰过程中，生皮的脂类被水解和皂化，具有脱脂作用。此外，碱还可以使酰氨基水解，释放出羧基：

$$P—CONH_2 + H_2O \xrightarrow{OH^-} P—COOH + NH_3\uparrow$$

胶原分子链中的天冬酰胺和谷氨酰胺全部生成天冬氨酰和谷氨酰，胶原分子增加了羧基，使它的等电点由 pH 值 7.6 移至 pH 值 5，也增加了胶原与铬鞣剂结合的反应点。

灰碱法脱毛又分涂灰碱（包灰）法和浸灰碱法。浸灰碱法还分毁毛法和保毛法。涂灰碱法适用于毛被发达，张幅小、薄的皮，如绵羊皮、山羊皮、犊牛皮等。绵羊皮和山羊皮需要回收未受碱损伤的毛加以利用。小牛皮用来生产价格很高的纹皮，采用涂灰碱脱毛能使成革保持良好的、平滑细腻的粒面。毁毛法的脱毛效果好，成本低，但是硫化物对环境的污染极严重。保毛法则是为了解决硫化物的污染而研制成功的脱毛方法，已经有一些制革厂用于生产。

（1）涂灰碱脱毛

将硫化钠和石灰配成的脱毛浆涂在原皮的肉面，硫化碱透入皮内达到毛根底部和表皮黏液层与角蛋白作用，削弱毛、表皮与真皮的联系，这样以手工或脱毛机就可以除去毛和表皮。脱去毛的皮叫做裸皮。脱毛浆的硫化钠和氢氧化钙的浓度很高，但水不多，所以涂灰碱的皮只轻度膨胀，因此脱毛后的裸皮还要再浸灰，使裸皮继续膨胀，达到使胶原纤维充分松散的目的。涂灰碱脱毛的速度取决于硫化钠的浓度、涂灰碱的量、皮的大小和厚度及周围的温度。

脱毛浆的配方如下。

1）山羊板皮　硫化钠（60%）量，小皮 35～40 g/L，中皮 40～45 g/L，大皮 45～50 g/L，用熟石灰调至密度为 20～25°Bé。

2）绵羊盐湿皮　硫化钠（60%）量，100 g/L，加入石灰粉 600 g，搅拌均匀后测密度为 24°Bé。静置，次日加入浸灰助剂厄灰特 MB 5 g/L，脱脂剂玻隆 T 5 g/L。

将浸水皮先滴水 2 h 后，刷脱毛浆于肉面。颈部及背脊部多涂，腹部少涂，薄皮多涂，厚皮少涂。然后沿背脊线对折，堆置。每堆 35 张皮。堆置 3～4 h 后，用手指推毛，毛能松动，就可以用手工或是推毛机将皮上的毛推下回收。用手工涂刷脱毛浆，劳动强度大、效率低。产量大的制革厂则用喷浆设备来喷洒脱毛浆。这就要求脱毛浆的黏度要低一些，这种灰浆应该用新鲜的熟石灰在高温下制备，并加入少量非离子润湿剂（5 g/L）。可得到稳定、均匀和黏度低的脱毛浆。

推毛后的裸皮还要再浸灰。羊皮的浸灰工艺请参看本书第 4 章 3.1 节湿加工工艺的相关内容。



（2）浸灰碱毁毛法

将浸水黄牛皮投入转鼓内，再加入浸水皮重300%的水（20℃），3%～4%硫化钠（60%）和6%熟石灰。开动转鼓转60 min，毛就溶化成浆状。停止转动2 h，再转5 min，以后每停2 h转动5 min，总浸灰时间为18～22 h。这种方法操作简单，成本低，脱毛浸灰时间也较快。在操作过程中有几点要特别重视。

1）硫化钠是强碱，在水中生成氢氧化钠，浸水皮接触碱后，表面层即产生膨胀。此时皮的内层还未有碱进入，处于不膨胀状态，这样就在皮的内层和外层之间产生不均匀的膨胀，这种膨胀差造成的内应力使得皮纤维的结构产生某些破坏，这样就使得皮的粒面层和网状层之间的联系削弱而产生松面。此外，胶原纤维的膨胀使其长度缩短而直接变粗，进而影响粒面的平细、颈皱的明显和面积的缩小。为了克服硫化钠的这个缺点，可以用氢硫化钠代替一半的硫化钠进行脱毛。开始用浸水皮重（下同）1.5%～2.0%氢硫化钠（90%），作用0.5～1 h后，再加1%～2%的硫化钠（60%），再作用0.5～1 h后，皮上的毛都已溶化，然后加入熟石灰[$Ca(OH)_2$]，进行浸灰，此时灰皮得以充分膨胀，这个过程需要12 h以上。一般轻革的浸灰总时间为16～18 h左右。

2）浸灰温度对成革质量有显著影响。温度高，胶原的碱膨胀会减轻，但是胶原溶解也多些，皮质损失过多，成革就显得空松，严重的松面。皮质的损失又以粒面层损失多。所以浸灰温度应严格地控制在26～28℃为宜。

3）液比　胶原在酸或碱介质中因充水而膨胀。浸灰时，如果用小液比，皮张的碱膨胀就会因水少而受到限制。此时，碱化钠、氢氧化钙就能更好地渗入皮的内层与毛根、纤维间质作用。到1 h左右，毛已溶化，再加水扩大液比，就可以使灰皮内层和外层都较均匀地膨胀，皮纤维也能极大地松散（打开纤维）。在转鼓中浸灰时，液比以1.5～2为宜。液比小，可节约用水，对污水处理也有利。

4）添加剂　浸灰液中除了石灰和硫化钠外，有的工艺要添加纯碱、亚硫酸钠等化学品。近代以加入浸灰助剂为最普遍。浸灰助剂一般采用脂肪族胺和表面活性剂配制。国内应用较多的助剂有：厄灰特（Erhavit）系列、慕力高SF、浸灰助剂F等。浸灰助剂可以加速脱毛、抑制碱膨胀、透入皮内快，避免因膨胀剧烈而使皮面变粗糙。对减轻颈皱、腹纹，增大皮革的面积都极有益。目前国外已开发出浸灰用酶制剂，它有助于促进脱毛，松散胶原纤维，提高浸灰效率。浸灰酶有：浸灰酶NUE 0.6 MPX（诺和诺德公司）、EA（广东新会皮化）。进口牛皮（美国、欧洲、澳大利亚等）脂类含量高些，可以在浸灰时加脱脂剂来脱去脂类物质，不需要增加脱脂工序。

5）机械作用　转鼓浸灰，使生皮和灰液运动，有助于浸灰作用均一，加速浸灰过程。但是机械作用大，转鼓转速过快，转动时间过长，生皮容易产生松面、擦伤粒面等。浸灰用转鼓的转速为4 r/min（转鼓ϕ2.5～3 m）或2～3 r/min（转鼓ϕ3.5 m）。此外，在浸灰开始2 h，转鼓可以连续转动，以后应停转结合，即每停1 h，转5 min，使机械作用缓和。

（3）复灰

在制造一些极柔软的皮革，例如家具革、服装手套革和纳帕革时，在浸灰、去肉后要再浸一次石灰液，叫做复灰。对于灰皮剖层的工艺，则在剖层后再复灰。复灰液配方为水200%，石灰粉1%～2%，非离子渗透剂0.2%。（以上材料用量均以灰皮重计）转鼓转动20 min，停转1 h，再转5 min，以后每停1 h，转动5 min。总共复灰时间8～12 h。可以在复灰液中加入0.2%防绞剂SY（中科院成都有机化学所实验厂）或厄滑（Erha）GM 3034（TFL）。以防止灰皮粒面擦伤。

3.4　脱灰、酶软化

3.4.1　脱灰

浸灰后裸皮含有大量与皮纤维结合或未结合的灰碱。将裸皮中的灰碱除去的操作叫脱水，也叫脱灰碱。脱灰的目的是：①除去灰裸皮中的灰碱，有利于浸酸剂和鞣剂的渗透和结合；②调节灰裸皮的pH值，消除灰裸皮的膨胀，为软化和浸酸工序创造最适条件。

脱灰的实质是用酸去中和裸皮内的碱，消除碱膨胀。因为酸进入裸皮有一个渗透、扩散的过程，用稀释的无机酸液去脱灰极不安全，容易引起裸皮表面酸膨胀（酸肿），酸肿比碱膨胀对胶原纤维结构的破坏更大。因此脱灰以酸式盐为宜。一般脱灰均用硫酸铵，价廉。也可以用氯化铵，但氯化铵对胶原有胶溶作用，所以生产软革时用氯化铵脱灰。脱灰时降低灰裸皮的pH值不要太快，和碱膨胀一样，应逐渐降低。所以脱灰剂也要分两次加。由于铵盐在脱灰时产生大量含氨气体，对废水和大都是污染物，所以用铵盐要有所限制。可以用有机酸、多元芳香族羧酸或是不膨胀酸。如脱灰剂巴斯高（Bascal）S为二羧酸的混合物，特卡图（Decaltal）N是复合型脱灰剂，主要成份是不会使裸皮膨胀的酸。

为了节约脱灰剂的用量、脱灰充分起见，在脱灰前对灰裸皮充分水洗。水洗时，最好采用闭鼓洗，使裸皮中的灰碱缓慢渗出，也可防止在粒面生成灰斑。

脱灰是否完成的检查方法是在脱灰裸皮臂部切开一个口子，将酚酞指示剂滴在裸皮切口上，观察切口的颜色。如果切口无色就表示灰碱脱净，可以进行软化工序。

3.4.2　酶软化

在脱灰后，用酶制剂处理裸皮的操作叫酶软化。软化作用主要是清除皮垢。皮垢是皮中的毛及毛根，纤维间质、部分胶原及油脂等降解的产物。在酶制剂的催化作用下，皮垢继续水解成可溶物或能洗掉的物质。皮内的弹性纤维、肌肉纤维和脂肪也要水解而遭到破坏。所以软化使皮革粒面细致、平滑、柔软。同时有较好的透气性。如果软化不足，胶原纤维分离不好，则成革僵硬、不丰满，还可能裂面。软化过度，轻则使成成革松面，重则使裸皮强度大大降低，甚至破烂。

酶软化剂一般多用动物蛋白酶—胰酶制剂。它是从猪、牛、羊等动物中提取的粉状酶制剂。胰酶制剂主要含有胰蛋白酶，另外还含有少量的弹性蛋白酶、胰凝乳蛋白酶、二肽酶、脂肪酶和淀粉酶等。因此它可以使皮垢、弹性纤维、肌肉纤维和脂类水解，而对皮纤维影响较弱，是一种常用的软化剂。微生物蛋白酶是现代开发的酶软化剂，例如细菌蛋白酶1398（中性）、2709（碱性）霉菌蛋白酶3942（中性）、537（酸性）和放线菌蛋白酶166（中性）等，都有软化作用。

软化程度的判断目前仍是以感观方法来判断。软化完好的裸皮要求粒面洁白、细腻、光滑、有丝绸感。以手指用力挤压臀部粒面能留下长久不消失的指印。

3.5　浸酸和去酸

3.5.1　浸酸

用酸和盐的溶液处理裸皮的操作叫浸酸。一般在脱灰软化后，铬鞣前进行浸酸。个别植物鞣法在脱灰后，植物鞣前也要进行浸酸。

（1）浸酸的目的

1）浸酸的主要作用是降低裸皮的pH值。脱灰软化后裸皮的pH值在8左右，而铬鞣的初期pH在3.0左右。如果在脱灰软化后即进行铬鞣，裸皮的pH高，与铬鞣剂结合过快，就有产生过鞣的危险，浸酸就是调节软化裸皮的pH



值，使之适宜于铬鞣。

2）前面已经提到浸酸可以作为原料皮的一种防腐方法。

3）酸可以打开胶原肽链间的氢键和离子键，进一步松散胶原结构。使得继后鞣制时鞣剂能更好地透入皮内而与胶原纤维结合。

（2）浸酸液的组成

1）酸一般用盐酸和硫酸。硫酸（66°Bé）的用量约为灰皮重的0.8%～1.5%。酸的用量大，裸皮纤维遭受的松散作用也强，成品革就更柔软。酸的用量过多，浸酸时间长，对胶原纤维水解作用强，皮质损失过多，使得皮革空松。现代浸酸多用无机酸和有机酸结合。有机酸多为甲酸和乙酸。甲酸在皮中渗透快也较安全。

2）盐一般均用氯化钠。胶原纤维遇到酸要产生酸膨胀（酸肿），要使裸皮结构破坏，强度降低。浸酸液中加入盐，就能抑制酸膨胀。盐的用量与浸酸液的水量有关。一般浸酸浴的液比为1时，盐的用量为灰皮质量的10‰（盐水的浓度为6°Bé）。当浸酸浴的液比为0.6～0.8时，盐量约为6%～8%。控制盐的用量很重要，盐量少了，裸皮会产生酸肿，使成革发硬。但如果盐量过多，也要造成皮革扁薄。

3）添加剂　在浸酸浴中除了酸和盐外，还可添加一些化学品来改善成革的品质。

例如加入戊二醛可使成革更丰满；加入铝明矾作为预鞣剂可使成革粒面更加平细、紧实；加入少量丙烯酸聚合物复鞣剂可以改善绵羊皮革的空松；加入乙醛酸，可以使裸皮增加吸收铬鞣剂的能力，尽量减少铬的污染；加入少量耐电解质加脂剂，可以使铬鞣剂在皮内分布较均匀，起到预加脂作用。

（3）浸酸的注意事项

1）浸酸在转鼓中进行。软化的裸皮和水放入鼓内后，应当先加盐，转动5～10 min，再从转鼓轴心加入稀释了的硫酸（1:10）。绝不可以先加酸，后加盐，这样会产生酸肿。浸酸皮不能接触水，更不能用水洗，否则皮也要产生酸肿。酸肿的皮即使用盐消除了膨胀，但是加工后的皮革，其强度也要下降。

2）浸酸温度要严格控制　浸酸温度高可以加快浸酸速度，但是也加大了酸对胶原纤维的水解作用，使皮质损失过大。因此要求控制在20～25℃。夏季当浸酸浴温度超过28℃时，应当采取降温措施并缩短浸酸时间。

3）现代制革工艺多采用小液比工艺。这样可节约制革用的水量，也减轻了污水处理的负担。浸酸常用的水量为灰皮质量的50%～80%。

4）浸酸程度的检查　浸酸完成后，废液的pH值一般为2.8～3.2。同时用指示剂检查浸酸皮的切口。指示剂一般用溴甲酚绿（pH变色范围3.8～5.4，黄色-蓝色）或溴酚蓝（pH变色范围3.0～4.6，黄色-蓝色）。将浸酸皮臂部割一切口，滴一滴溴甲酚绿，软革要求切口全部显黄色，即表示浸酸全透。鞋面革要求切口中心显一线（约1/3～1/4）蓝绿色，表示皮心有一线未浸透。

3.5.2 去酸

在制造软革时，有的工艺，采用大浸酸使革柔软，浸酸结束时浴液的pH在2～2.5。为了满足铬鞣开始时pH3的要求，在浸酸废液中加入碳酸氢钠，乙酸钠、硫代硫酸钠等来中和废液中的部分酸以提高废液和皮中的pH值，这种操作称为去酸。例如，生产酶脱毛猪正绒鞋面革时，猪脱灰皮进行浸酸，液比1，加入食盐8%（灰皮重的百分率，下同），转动10 min，加入硫酸（98%）1.2%～1.5%，转动2 h后，浴液pH为2～2.5，倒去废浸酸液一半，再加入乙酸钠0.5%～0.6%和碳酸氢钠0.9～1.1%，进行去酸约2～2.5 h，浴液pH为3左右，即可在去酸废液中加入铬鞣剂鞣制。

生产猪鞋底革用植物速鞣工艺时，也采取脱灰皮先浸酸处理，液比0.8，食盐5%～6%，硫酸（98%）1.0%～1.3%，时间3～5 h，浸酸结束pH = 2.5～3.0，倒去废浸酸液，加入硫代硫酸钠4%，碳酸氢钠0.2%进行去酸，时间1.5 h，pH为3～3.5，接着在转鼓进行植物鞣制。

3.6 鞣前机械处理

3.6.1 去肉

去肉是将原料皮在去肉机上削去皮上的肉渣、脂肪和皮下组织等。根据原料皮的种类和防腐方法的不同，去肉的操作可进行1～2次。牛盐湿皮在预浸水后去肉，在浸灰脱毛后再去一次肉。山羊干板皮在预浸水后皮板基本回软时去一次肉，浸水结束后再去一次，在浸灰后第三次去肉。猪皮则在浸水前去一次肉，为了更好地脱脂，也可在浸水后再去一次肉。去肉要求将皮下脂肪层完全削干净，有利于后继工序的化学材料能更好地透入皮内反应。此外去肉时对皮张也有机械伸展作用。

3.6.2 剖层

牛皮、猪皮等厚大的原料皮都要用剖层机剖成两层或多层。剖层操作通常也称为“片皮”。这样可以充分利用原料皮，提高制革厂的经济效益。皮张经过剖层后，上面的、带有粒面的一层，称为粒面剖层皮，俗称“头层皮”。下面带肉面的一层叫肉面剖层皮或“二层皮”。特厚的皮还可剖出“三层皮”。

浸灰后剖层称为剖灰皮，也可以在铬鞣后剖层称为剖蓝湿革或“片蓝皮”。剖灰皮得到的粒面剖层皮加工成革后革的品质好，所以高档皮革仍旧采用剖灰皮；剖层后的灰皮通过修边得到的皮边、碎皮、皮渣等没有铬污染，可以作为生产明胶、皮胶、饲料等的原料。剖蓝湿革得到的粒面剖层革，其厚度与削匀厚度极接近，因此可以减少削匀工作量和铬革屑量，使肉面剖层革的得革率增加。

3.6.3 其他操作

1）去毛　涂灰碱脱毛的皮，在毛松动后，多用手工去毛。由于猪鬃的经济价值很高，所以在脱脂后用拔毛机将颈背部的猪毛拔下。

2）净面　加工山羊和绵羊革时，脱毛浸灰后的裸皮上，有时会残留一些小毛，裸皮内常用毛根等皮垢，常在浸灰、水洗后净面。

3）修边　灰皮剖层后，用刀割去边腹部极薄的皮，以及不整齐的边皮，以保持皮形完整，提高得革率。

4 鞣制

鞣制是用鞣剂使原料皮转变为皮革的过程。凡能与原料皮蛋白质（胶原）结合，并使之皮革的物质，在纯的状态叫做“鞣质”。它们的工业制品则称为鞣剂。

裸皮用铬鞣剂鞣制后叫做铬鞣革，它的颜色为浅蓝色，含有本身质量一倍以上的水，所以又叫蓝湿革。蓝湿革再经过不同鞣后湿操作、干燥、整饰等工艺，分别加工成鞋面革、服装革、家具革等轻革。

裸皮经植物鞣剂鞣制后，叫做植鞣革。它的颜色为浅黄色或红棕色。坯革再经退鞣、漂白、加油、干燥、整理而加工成鞋底革、带革、箱包革、工业用革等重革。也有少数加工成轻革。

现代铬鞣和植物鞣是最重要的鞣制方法。全世界生产的皮革有80%是铬鞣革。其次就是植鞣革。我国植鞣革的数量已不到皮革总产量的10%。

4.1 铬鞣

铬鞣有一浴法和二浴法两种鞣法。二浴铬鞣法是最早的

铬鞣法。第一浴是将重铬酸盐（红矾）和硫酸生成的重铬酸来处理软化后的裸皮，所以第一浴也称为铬酸浴。当裸皮完全被重铬酸浸透后，才放入第二浴中。第二浴是用酸化的硫代硫酸钠（海波）溶液来还原裸皮中的重铬酸，这时裸皮内的 6 价铬被还原成 3 价碱式硫酸铬才起到鞣制作用。第二浴又称为还原浴。二浴法在还原浴中生成的反应极复杂，操作不易控制以及 6 价铬的污染，所以现在已很少使用。将一浴法和二浴法结合的变型二浴法的工艺，请参看本篇第 4 章。

一浴法是将重铬酸盐和硫酸的水溶液用葡萄糖或二氧化硫还原而制成的铬鞣剂——3 价碱式硫酸铬来鞣制裸皮。由于 3 价碱式硫酸铬与皮蛋白-胶原的结合极牢固，所以铬鞣革的耐湿热稳定性极好，强度高，耐水洗、不易脱鞣。同时铬鞣革颜色浅淡，具有良好的染色性能和绝对的耐光性，高度的延伸性能，透水性好、皮革柔软。所以铬鞣剂是轻革的主要鞣剂。至今还未能被其他鞣剂所取代。

4.1.1　浴铬鞣

铬鞣剂均为粉状铬鞣剂，俗称铬粉或铬盐精。用葡萄糖还原重铬盐盐制备的铬粉含有较多的有机酸和有机氧化产物。有机酸在铬鞣剂中起蒙囿作用，鞣出来的铬鞣革，较为丰满、柔软。有的生产厂家在铬鞣剂中还加入适量的蒙囿剂，以提高鞣剂的碱度和鞣革作用。

用二氧化硫还原重铬酸盐制备的铬粉，只含碱度为 33.3% 的阳离子铬配合物和硫酸钠，组成稳定，能制得较紧密而平坦的革。一般粉状铬鞣剂的铬含量以 Cr_2O_3 计为 21%～25%，碱度为 33.3%，38±2%，50%等。

3 价铬化合物很稳定，在水溶液中形成配合物，如下式 (a)。铬配合物由于水解和配聚作用而形成多核铬配合物。前人曾分析过碱度为 33.3% 的碱式硫酸铬鞣液中至少有 10 种铬配合物，以一硫酸基二羟配二铬离子为最多，是阳离子的双核铬配合物，如下式（b)，占铬配合物总量的 32%。因此，在讨论铬鞣剂与胶原的结合时，多以这种双核铬配合物为代表。

(a)　　　　(b)

式中，a—H_2O。

铬鞣剂的碱度是指用百分率表示在鞣剂中与铬配位的羟基总数对铬的总化合价数的比值。如以碱式硫酸铬鞣剂为例：

$[Cr_2(H_2O)_5OH]SO_4$　　碱度 $= \frac{1}{3} \times 100\% = 33.3\%$

$[Cr_2(H_2O)_8(OH)_4]SO_4$　　碱度 $= \frac{4}{6} \times 100\% = 66.7\%$

$Cr(OH_3)$　　碱度 $= \frac{3}{3} \times 100\% = 100\%$

碱度大，鞣剂与胶原结合能力强，所以鞣性强。反之，碱度小，鞣剂与胶原结合能力弱，鞣性弱，但是鞣剂渗透进入裸皮的能力强。因此，鞣剂的碱度对制革工艺起着重要的作用。

4.1.2　影响因素

铬鞣历程 3 价阳铬配合物进入裸皮后，首先一胶原肽链的天冬氨酰或谷氨酰侧链的羧基离子互相吸引，当它们的距离达到适当近的时候。羧基离子便进入铬配合物内界，与中心离子配位，生成牢固的配位键，如图 7.1-16a。这种方式的结合为单点结合。

同样胶原另一条肽链侧链的羧基离子也可以与铬配合物中心离子生成本位键。这样就在胶原的肽链间生成牢固的交联键。如图 7.1-16b。这种方式的结合为多点结合。

式中 a—H_2O

(a) 配位键的生成过程

胶原肽链的天冬氨酰

胶原肽链的谷氨酰

式中 a—H_2O

(b) 交联链的生成过程

图 7.1-16

前人研究结果表明：碱度 33% 的碱或铬配合物与胶原结合的量，只有 10% 是双点结合，而 90% 是双单点结合。



在胶原纤维中虽然铬的交联不多，只有10%交联着，都是以极大地增大了胶原结构的稳定性，使它具有很高的耐湿热作用。

4.1.3 铬鞣的几个问题

1）铬鞣的初期，浸酸裸皮的pH值在3.0左右，皮胶原中的羧基离子（$—COO^-$）处于未离解状态（—COOH），铬鞣剂中的阳铬配合物暂时才会与胶原结合而透入裸皮内。待转鼓转动3 h后，加入提碱剂，浴液pH开始上升，皮胶原的羧基开始离解，羧基离子得以进入铬配合物内界与铬离子结合，裸皮逐渐转变成蓝湿革，最终完成鞣制。

2）铬鞣的提碱剂一般采用弱碱盐如碳酸氢铵碳酸氢钠等。提碱时，应当先将碳酸氢钠溶于自重20倍的热水（水温低于40℃），然后将碱液分3~4次缓慢加入到鞣浴内。如果碱液加得太快或是一次加入碱液，就会使铬配合物与皮表面结合太快而产生粒面变粗或松面，甚至使铬鞣液局部产生氢氧化铬沉淀而产生铬花、裂面等缺陷。为了避免发生粗面、铬花等缺点，提碱最好用氧化镁等自动碱化剂。氧化镁在酸溶液中的溶解度随酸的浓度而增加。

溶液的pH值越低越易溶解。当pH上升至4.5以上时，就逐渐地难于溶解。

3）鞣制终点的检查　铬鞣终止前要在蓝湿革的臂部切一小块皮做沸水检验。如果小块蓝湿革能在水中煮沸3 min不收缩即可。测铬鞣浴液pH值应为3.8~4.2。浴液温度为40~45℃。

4.2 植物鞣

大部分植物的根、茎、叶、皮、木、果实和果壳等部分的组织细胞中含有鞣质。鞣质是多元酚的衍生物，能将裸皮变成革。在含鞣质的植物中，多数植物的鞣质含量较低，又有少数植物的某些部分，鞣质含量较高，具有工业利用价值。我们称这些植物的部分为植物鞣料。植物鞣料经过粉碎、浸提、浸提液净化、浓缩、干燥而制成的粉状或块状固体物称为植物鞣剂。制革工业习惯地称植物鞣剂为栲胶。

用植物鞣剂（或称栲胶）处理裸皮，使之成为皮革的方法，称为植物鞣法。鞣成的皮革称为植物鞣革（或植鞣革）。植物鞣革的革身丰满、紧实，回弹性好，延伸性小，能成形，不易变形，具有高度的耐磨性，较小的吸水性，有适当的透水性和透水蒸气性。植物鞣革的缺点是收缩温度比铬鞣度低，抗张强度也较弱。

传统的植物鞣重革工艺是池鞣法或池-鼓结合鞣逆流法，即裸皮由低浓度植鞣液向高浓度植鞣液移动，而高浓度鞣液逆裸皮移动的方向逐步下退。在鞣制后期，有的工艺还要进行长时间的腌鞣。成革的品质虽有一定的特点，但是鞣制周期长有的长达半年以上，而且鞣池多，占在面积大，劳动强度高，污染严重；同时产量低、成本高。现代已采用快速鞣新工艺，鞣期缩短了1个月或数天。

对裸皮作有效的预处理，使皮纤维有适当的分散度，纤维基本定型，促进鞣质更好、更快地渗透。例如，将脱灰裸皮先浸酸，再去酸；或是浸酸后滚无水硫酸钠。然后采用转鼓少液速鞣，进行植物鞣制。鼓鞣周期2 d，栲胶用量为裸皮重30%~50%，液比0.3~0.5。也可以先用铬预鞣，或是合成鞣剂预鞣，再用转鼓少液速鞣。

4.2.1 植物鞣剂

（1）植物鞣剂的组成

植物鞣剂由鞣质、非鞣质、不溶物及水分组成。通常分析检测植物鞣剂时，可以测出植物鞣剂的水分、水溶物、不溶物含量，将水溶物和不溶物含量相加，就得出总固体含量。鞣质的含量可以因皮粉吸收法来测出，将水溶物含量减去鞣质含量，才能得到非鞣质的含量。

鞣质是多元酚衍生物，通过多元酚上的酚羟基与皮胶原α-肽链中肽单位的羰基和亚氨基生成氢键结合，因此也可以和胶原侧链的羧基生成氢键结合。因此鞣质分子的多个酚羧基在两条α-肽链间生成多点氢键交联。这种在相邻肽链之间的多点交联加强了皮胶原的结构稳定性，使裸皮变成植鞣革。植物鞣剂的种类不同，多元酚衍生物的化学组成和结构也不一样，但是这些鞣质分子有相似的多元酚结构，在植物鞣剂中起着鞣制的主要作用。

非鞣质主要是酚类、糖类、有机酸、无机盐、植物蛋白、色素等。糖类、简单酚类及有机酸在鞣液中具有阻止鞣质沉降的能力，可使鞣质更稳定地分散在水中。有机酸及其盐使鞣液形成缓冲体系，可保持鞣液的酸碱度，有利于鞣液的稳定。但有机酸太多会使鞣液的渗透性降低，也会使部分水解类鞣质分解；或使部分缩合类鞣质进一步缩合，分子变大而沉淀。在鞣制过程中，非鞣质比鞣质渗透快，可先透入皮内与胶原纤维结合，为鞣质的透入开路，让鞣质渗透到皮层的深处。然后鞣质再逐渐取代非鞣质而与皮胶原结合，避免发生表面过鞣。但非鞣质太多时，会使裸皮对鞣质的吸收量和结合量降低。

植物鞣剂中的不溶物主要有鞣质的分解产物——黄粉（鞣花酸）或缩合产物——红粉，以及部分碳酸钙或碳酸镁等无机盐。不溶物的存在会影响鞣质向皮层的渗透，另外也会给生产操作带来不便。

（2）几种植物鞣剂

植物鞣剂的品种很多，有一二十种，这里只介绍常用的几种。

1）落叶松栲胶　这种栲胶的鞣质为缩合类。栲胶的渗透性和收敛性中上，结合力一般。成革红棕色，厚硬、紧实性较差。亚硫酸化改性的落叶松栲胶，冷溶性好，不溶物少，渗透性较好。做底革、装具革、鞋里革等的鞣剂。

2）橡椀栲胶　栲胶的鞣质为水解类。渗透性中止，结合力较强。成革显棕黄色，重而紧实，使用时沉淀较多（黄粉）。适合于鞣制皮革。

3）柚柑栲胶　又名余柑栲胶，属缩合类鞣质。渗透性好，结合力中等。成革颜色柚黄，色稠发灰。革丰满、紧实。使用时沉淀较少，适合于鞣制皮革和装具革。也常用于轻革的复鞣。

4）杨梅栲胶　鞣质属水解类，渗透性好，结合力一般。成革显橘黄色，色泽鲜浅，成革较丰满。适合于底革、装具革及羊里革的鞣制，也可作轻革的复鞣。

以上四种都是国内生产的栲胶。下面三种都是国外进口的。

5）荆树皮栲胶　大多为黑荆树皮栲胶，属缩合类鞣质，渗透性好，结合力强。成革色泽淡，适用于鞣制皮革、带革、箱包革、家具革。国外普通用于轻革的复鞣。国产荆树皮栲胶，也有少量生产。

6）坚木栲胶　鞣质属缩合类。渗透较慢，收敛性强。成革坚实，适合于各种植鞣革的鞣制以及铬鞣轻革的复鞣。

7）塔拉（Tara）栲胶　又名刺云实单宁，属水解类鞣质。它的渗透性及收敛性均好。成革色白，革身柔软，粒面细致。耐黄变性好。适合于白色或浅色革的鞣制。由于耐黄变好，国外作为汽车座垫革、沙发革的鞣制。

4.2.2 植鞣实施要点

1）鞣剂的组合　鞣剂的种类不同，其性能也不一样。从渗透速度快慢来比较：荆树皮 > 柚柑 > 杨梅 > 落叶松 > 橡椀。从结合力比较，荆树皮最好，橡椀、柚柑、杨梅次之，落叶松一般。在成革性能方面比较，荆树皮栲胶鞣制的皮革，革身丰满、弹性好。落叶松栲胶鞣制的革较丰满、弹性也较好。橡椀栲胶鞣制的革偏硬，弹性较差。柚柑和杨梅鞣



制成的革，偏软、偏薄，丰满弹性差。因此，用一种栲胶鞣革是不理想的。要根据皮革的品种、性能的要求和生产经验来选择栲胶的搭配。

2）裸皮的状态　传统的慢鞣方法，要求裸皮纤维不要过度松散，脱灰时只表面脱灰。采用高浓度快速鞣法，则要求皮纤维松散，脱灰完全。并进行浸酸一去酸预处理，或是采用铬预鞣来促进高浓度栲胶渗透进入裸皮内，并与皮纤维结合。

5　鞣后湿操作

铬鞣后的蓝湿革至少要静置 2 d。让革中未结合的铬鞣剂能够继续与皮胶原结合。然后将进行鞣后一系列的加工而得到成品革。鞣后操作包括挑选组批、挤水、剖层、削匀、称重、水洗回软、中和、复鞣、染色、乳液、加脂、干燥、回湿、磨革、平展、熨平、压花、涂饰等。中和、复鞣、染色、乳液加脂等操作都是在水浴中操作，所以称为鞣后湿操作。干燥以后的操作称为干燥体。鞣后操作的革统称为坯革。干燥前的坯革称为湿坯革，干燥后的坯革称为干坯革。

5.1　湿操作的准备

1）挑选组批　铬鞣后，原料皮的伤残、缺陷和准备操作的操作伤都将在蓝湿革上充分暴露。在鞣后湿操作前应该仔细检查、挑选和分类。挑选主要在蓝湿革的厚度、颜色、粒面伤残状况及面积大小等进行分类组批。

2）挤水　在蓝湿革剖层前应先将革中含水量降低到 50%～55%。用辊式挤水机进行。

3）剖层　灰裸皮未经过剖层的蓝湿革要用精密带刀剖层机进行剖层。

4）削匀　也称为削里，是控制成革厚度的机械操作。削匀前，蓝湿革的含水量应在 45%左右。剖灰皮的蓝湿革厚度大而且不均匀，或者是过于坚实的革，应采取多次削匀，不要一次削得过深以免引起削焦，或者将革削伤。削匀后应进行修边。

5）水洗或漂洗　在中和复鞣前要进行水洗，洗去削匀革的革屑、锯木屑等污物，使革回软。同时还可加入少许甲酸或乙酸，降低蓝湿革表面的 pH 值到 3.8～4.0。加入表面活性剂使水更好地透入革内。对多脂革，如猪、绵羊及进口牛皮，还需加一些脱脂剂。浅色革和白色革则用草酸代替甲酸来使蓝色革的颜色变浅。

5.1.1　中和的目的

1）中和革上因铬配合物水解而形成的游离酸。这可以用一种弱碱盐或缓冲盐处理成革而达到。游离酸的存在降低了革的 pH 值，使纤维带正电荷的，从而对带负电荷的阴离子染料具有高的亲和力。这样，酸性和直接染料、硫酸化油和合成鞣料倾向于在革的外层强烈的反应而不渗透。加脂液的充分渗透是基本的，而对中等或浅淡色的革的染色，控制染料的亲和力是十分必要的。酸被中和以后，染料和加脂液的渗透会增加。

2）通过调节其电荷而控制皮革对阴离子材料的亲和力，特别是染料和阴离子油乳液的亲和力。这可以通过升高革的 pH 值到等电点，使它成弱正电性的，或者小心地控制处理皮革的无色阴离子材料的用量，例如在染色和乳液加油前使用蒙囿剂和各种鞣料处理。在皮革外层已为部分阴离子性时，它将不再更多地吸收染料和加脂液的阴离子，而让它们渗透进革中。就这一点而论，植物鞣剂可以被看作是阴离子。它们和革结合，像许多其他高度阴离子性的合成鞣剂那样，从氨基中取代结合酸。铬鞣革的等电点是 pH＝6.0～6.5。因此，任何 pH 值的变化接近这一数值或在这一数值以上时，将降低革对负电荷鞣料、染料和油乳液的亲和力。铬鞣革在弱碱溶液中转动可能引起在纤维上铬盐的碱度变化，并使成革变硬，中和的实际倾向是要大大降低碱和其他中和剂的用量，并相应增加有机缓冲剂和蒙囿剂，无色阴离子合成鞣料和油类的用量，把它们作为控制皮革对染料和加脂剂离子的亲和力的方法。

因此，中和过程能改变成革的物理性能。这说明，必须在整个时间内小心地控制中和过程以避免性质变化，为此，可应用一种适当的指示剂滴在革的切口而进行控制。

如　溴甲酚紫，在 pH 值 5.2 为黄色，pH 值 6.8 为蓝色
　　溴甲酚绿，在 pH 值 3.5 为黄色，pH 值 5.0 为绿色，pH 值 6.0 为蓝色

5.1.2　几种中和剂

1）碳酸氢钠　这种材料广泛用于各种类型的铬鞣革，没有硼砂那样急剧的 pH 变化。使用时必须小心地溶解在温度不超过 30℃的水中，否则它会分解形成碱性太强的碳酸钠。

2）碳酸氢铵　这种材料的中和作用非常温和，革内的 pH 值梯度变化很小。它比硼砂和碳酸氢钠稍贵，但对要求均匀染色的皮革的中和是有用的。

3）亚硫酸钠、亚硫酸氢钠和硫代硫酸钠　这类中和剂都产生二氧化硫气体，由于它的还原作用能得到漂白的皮革。或者这种气体可作为植物鞣料的增溶剂，用于复鞣以帮助其渗透纤维结构中。因此，这类材料在生产白色或重植物鞣革时是特别有用的。这些盐有能力与铬形成配合物，对成革的腹部有丰满作用。

4）蒙囿盐　使用甲酸钠或甲酸钙、苯二甲酸钠、柠檬酸钠和醋酸钠，在革中能产生蒙囿作用和缓冲作用。它们当中作用最显著的是甲酸钠，它能得到 pH 值接近 5 的缓冲系统，能均匀地透过皮的整个厚度，当缓慢地与纤维上的铬盐酸络合时，也产生甲酸。

5.2　复鞣

5.2.1　复鞣的目的

许多不同种类的铬鞣革都需要复鞣。复鞣可以达到许多目的，归纳如下：

1）填充皮革较松和较软的部位，如腹部，以得到物理性质更均匀和对制鞋者有经济出裁率的皮革。

2）有助于生产修饰粒面革，复鞣能填充粒面并使之易于磨面，而无须擦去或烧去粒面边。复鞣的进一步作用是能改进染料、加脂液的渗透和改进皮革涂饰剂的黏附力。

3）复鞣可以改善皮革的化学稳定性，特别是皮革的抗碱和抗汗能力。

4）复鞣革可以为涂饰作准备，可在短时间内涂饰成需要的颜色。如果以湿蓝皮状态保存的话，则需要更长的加工时间。

5.2.2　复鞣剂

用于铬革复鞣的材料很多，它们对成革都有自己的特殊作用。

1）碱性铬盐　用铬盐进一步复鞣铬革能得到柔软、丰满和不损害铬的特性的皮革。铬盐的填充性有限，不能改善革的贴板性。这种革对阴离子染料和加脂液的亲和力增强了，特别是二氧化硫还原的铬盐用于复鞣时更是如此。铬盐复鞣用于高质量的全粒面革和全铬鞣绒面革。复鞣的收敛性可以通过在复鞣前升高革的 pH 值到 5 而增加可通过加入蒙囿盐增加铬盐的填充作用。一个成功的例子是在少浴和 50℃浴液中复鞣。

2）碱式铝盐　碱式铝盐复鞣的铬革对阴离子染料的亲和力高，成革色浅而柔软，并有优越的起绒性能。如使用传统的硫酸化油，在加脂时将存在一定困难，为了得到最好的



效果，铝复鞣革应使用亚硫酸化油和非离子型乳化油加脂。

3）合成鞣剂及植物鞣剂 在现代皮革生产实践中，应用最广泛的复鞣剂是合成鞣剂及植物鞣剂，这是因为它们的特性可以相互弥补，不同数量的这两种鞣剂结合使用，能赋予成革各种不同的特性。基于生态和经济方面的原因，对这两种复鞣剂的需要量正在趋向于增加。在许多情况下，目前因迫于铬复鞣的废水问题，其用量已减少到最低的程度。此外，如果将铬复鞣的废水与其他废水一起排出，则回收处理的成本很高。在用合成鞣剂代替铬鞣剂进行复鞣的研究方面，一般倾向于选用低分子量的产品，因为它们向革内的渗透较深，不会使粒面层超载。成革具有良好的耐光坚牢度，并且不会使皮革的色调变浅。采用合成鞣剂进行复鞣尽管可以确保获得柔软的手感，但是它的填充性能则不如铬鞣剂。为此，在不使用铬鞣剂进行复鞣的情况下，在复鞣中必须添加树脂鞣剂予以补偿。

植物鞣剂的使用范围甚广，特别是对于要保持皮革天然外观的抛光革的生产来说，植物鞣剂更是不可缺少。为此目的而使用植物鞣剂时，其用量一般为10%或稍多一些（按稍匀革的重量计）。

实践表明，赋予成革的丰满度及粒面强度最好的植物鞣剂是荆树皮栲胶。但是，由于其收敛性较强，且扩散能力较低，所以在配方中常需规定一个用量的允许限额。

用坚木栲胶复鞣所加工成的皮革，身骨较为柔软，但容易造成松面。而用栗木栲胶复鞣时，成革的手感则较为坚实。

一个既能促进植物鞣剂渗透，又能避免它们在皮革粒面层里过分沉积的较为适宜的方法是，铬鞣革是少量阴离子加脂剂、一种具有分散作用的辅助性鞣剂或者是用蒙囿的结合鞣和合成鞣剂进行处理。添加阴离子加脂剂的主要作用是为了促进鞣剂向肉面层的渗透。另一方面，中性的合成鞣剂或合成鞣剂与蒙囿剂的混合物，能促进鞣剂从粒面层和肉面层两个方向同时进行渗透。它们还能大大减轻对粒层膜的负荷。

合成鞣剂与植物鞣剂的区别在于，前者的分子量及颗粒大小不决定于溶液的浓度及pH值。而与操作技术及所采用的基本化工材料的性质有关，以萘磺酸为基础的合成鞣剂，磺化的芳基化合物通过它们的酸根及缔合力与皮蛋白质进行结合。这种类型的合成鞣剂与铬鞣革所形成的键要比同未鞣制的胶原形成的键要强得多，这是因为磺酸基能够从铬络合物上取代硫酸根的缘故。萘磺酸类合成鞣剂的另一个优点是它具有优良的分散作用，因此它可以有效地促进其它鞣剂向铬革中渗透。故这种类型的合成鞣剂称之为辅助性合成鞣剂。

代替性的合成鞣剂具有良好的鞣性，其主要成分是酚的缩合物，或者是耐光性的酚的衍生物（例如羟基苯砜）。这种合成鞣剂通过氢桥与蛋白质纤维形成多价的交联键，故可以提高生皮中胶原蛋白质的收缩温度。此外，它们还能与铬鞣革形成很强的键，这是因为酚类合成鞣剂与蛋白质键中的肽基发生了键合，而铬鞣剂与肽基通常不发生键合作用。酚基一般不能形成氢桥，除非是未离解时才有可能形成氢桥。由此可见，酚类合成鞣剂的鞣制作用与酸的pH值有密切关系。换言之，它们与植物鞣剂十分相似，即当pH值降低时，其收敛性随之增加。综上所述，部分中和、中和或强烈地缓冲的合成鞣剂，都具有比较温和的鞣制作用，这种合成鞣剂很容易向铬革内部进行渗透。

排它性的单独使用的合成鞣剂在复鞣中的应用不很普遍，这是因为这类合成鞣剂赋予皮革很浅的色泽、明亮的色调，适用于白色革的整饰，所以从事鉈的用途受到了限制。对于加工重量轻、厚度薄的皮革来说，这类合成鞣剂同样亦不太适用。因为经过复鞣后成革的手感会发生改变，而填充作用则显得不够充分。在多数情况下，合成鞣剂缺少填充作用的缺点常可以通过用戊二醛处理予以补偿。倘若有可能的话，可用铬鞣剂来补偿合成鞣剂填充性能的不足，因为在这种情况下，可以提高成革的柔软度。此外，即使是生产粒面特别细的皮革，也经常使用一部分植物鞣剂。合成鞣剂与植物鞣剂结合起来用于皮革的复鞣，一直保持到今天，广泛应用于皮革的湿整饰过程中。

4）树脂鞣剂 早在许多年以前，树脂鞣剂主要有水溶性的含氢有机械的羟甲基化合物，特别是双氰胺、三聚氰酰胺及脲类化合物。它们进入皮内后，通过降低pH值即会发生沉淀效应。操作过程中的主要要点是必须精确控制pH值。此外，大批量生产时，结果的重复性亦不尽理想。在复鞣条件下，大多数树脂鞣剂在革内还没有完全结合，因此皮革的贮存过程中，树脂鞣剂还会继续作用，尤其是和植物鞣剂发生作用，两者之间相互置换，从而使皮革的粒面发脆。

由于上述原因，倾向于将树脂鞣剂加工成完全缩合的形式，使之不含或仅含有很少量的水溶性基因。这种类型的树脂鞣剂被分散成极细的胶体颗粒，借助于阴离子分散剂的帮助进入到革内。如果分散剂本身也具有鞣性（这种情况是极普通的），它们会与皮革内的纤维发生结合，从而失去分散作用。

显然，树脂鞣剂主要沉积在皮革比较疏松的部位，而在纤维结构比较紧密的背部则很少吸收这种不溶性的材料。由此可见，树脂鞣剂主要是选择性地对皮革的腹边部位发生填充作用，此外对促进粒面层和网状层的紧密也有一定的裨益。经过树脂鞣剂处理后，铬鞣革的性质大部分能被保留下来。如果皮革先经代替性合成鞣剂作轻微的表面处理，之后再用树脂鞣剂进行处理，则成革的磨革性能与主要用植物鞣剂复鞣的皮革相类似。然而，这种皮革的毛孔结构、强度及手感更接近于纯铬鞣革。由于目前修正粒面革的生产大量减少，故树脂鞣剂的用量亦随之锐减。不过，即使是在全粒面革的生产中，业已证明树脂鞣剂仍有其一席之地，但它的用量则十分有限，平均为2～3%左右。对于那些质量低劣的生皮，树脂鞣剂具有的选择性填充作用是一个突出的优点。因为它可以大大地减轻皮革疏松部位的可压缩性（空松状态）。在压花操作过程中，皮革的腹边部位由于结构疏松，经常出现厚度减少的问题。经树脂鞣剂复鞣的皮革与植物鞣剂—合成鞣剂复鞣的皮革相比，前者在熨革或压花过程中，厚度的减少是比较轻微的。

大多数聚合物树脂鞣剂的可溶性组合是羧基。它们对未鞣制的生皮有的有微弱的亲和力，有的没有亲和力，对具有强烈阴离子特性的皮革也是如此。但是，聚合物树脂鞣剂与矿物鞣的皮革却能形成配合物，其亲合力与合成鞣剂相仿。聚合物树脂鞣剂形成键的最适宜pH约为4～5，这一pH值范围正好在复鞣前用蒙囿中和剂及聚合物鞣剂处理时即能达到。皮革的性质对树脂鞣剂与植物鞣剂共同发挥作用有一定的影响。聚合物树脂鞣剂不仅对皮革的疏松部位，而且对背部同样具有选择性的填充作用。如果同样以干物质计，则聚合物树脂鞣剂的填充效果要超过植物鞣剂的填充效果。然而，聚合物树脂鞣剂具有决定性的优点是，尽管这种鞣剂具有强烈的填充效果，但是它们不会使皮革的粒面变得粗糙和失去耐光性。因此，这种鞣剂特别适用于苯胺革的复鞣。由于聚合物树脂鞣剂具有良好的填充效果，所以对那些含铬量较低的皮革很适合选用它们进行复鞣。从生态学的趋势来看，聚合物树脂鞣剂对生产含铬量低的铬鞣革是十分有利的。

经树脂鞣剂复鞣的皮革，手感丰满而富有弹性，这一点与铬复鞣的皮革相类似。通过调节合成鞣剂及聚合物树脂鞣



剂两者的用量比例，便可以使成革的手感产生变化，并使产品与铬复鞣的皮革十分相近。由此看来，将合成鞣剂与聚合物树脂鞣剂结合起来作用，最适合用来代替铬复鞣。

树脂鞣剂的衍生物——聚合物树脂鞣剂，对皮革物理性质的影响并不比合成鞣剂复鞣的皮革更为明显。它们不会削弱涂层薄膜与皮革之间的黏合性能。事实上，在多数情况下，它们还能改善两者之间的黏合性能。由芳香族的磺酸与有机氮化合物两者的缩合反应所生成的衍生物，其填充效果不如聚合物树脂鞣剂的填充效果。然而，前者含有大量可溶性的基团，当它们与任何种类合成鞣剂及植物鞣剂配合应用时，能使填充效果增加，并能促进这些复鞣剂向铬鞣革内作更好的渗透。

聚合物树脂鞣剂不会包覆住皮革纤维而使它们发生黏结。这种鞣剂对纤维空间的填充作用，并不同渗入革内的聚合物树脂鞣剂的数量成正比例。由于树脂鞣剂具有阴离子的电荷，所以它能促进染料向革内的渗透。同采用有机化合物按常规方法进行复鞣的皮革相比，经磨面的皮革能保持较深的色调，这一点是前者所不及的。由此可见，树脂鞣剂特别适用于绒面革及纳巴革进行复鞣。

5.3 染色

能用于皮革染色的染料品种极多，已有一千多种，这些染料中，大部分是选用纺织纤维的染料。

5.3.1 皮革染料的要求

由于皮革组成及组织结构的复杂性，其与纺织纤维在性能上有很大的不同，理想的皮革染料应具有下列性能特点。

1）色泽鲜艳，皮革染料中鲜艳的浅色染料比较缺乏。

2）染料的溶解性要好。

3）能在较低温度下染色。皮革染色时的温度比纺织纤维染色时的温度要低得多（一般不超过60℃），而且皮革的组织纤维比纺织纤维细致，比表面积大，因此一般需要5%的染料才能得到羊毛1%的染料染成的深度，这就要求皮革染料在低温时有较好的上色率和固色率。

4）匀染性好。皮革的性质特殊，染色均匀性要比染纺织纤维困难得多，因此要求染料有较好的匀染性。

5）渗透性好。特别是染服装革、家具革及软鞋面革等需要染透的革，更需要有深度渗透性的染料。

6）遮盖力强。

7）与革有良好的亲和力，染色后，染料的迁移性小。

8）各项牢度（耐光、耐水、耐洗、耐汗、耐酸、耐碱、耐甲醛、耐干、耐湿擦等）优良。

9）对涂饰革还要考虑到染料的耐溶剂性，也要考虑不与涂饰剂反应。

5.3.2 皮革常用染料及特点

皮革染色常用的染料主要是水溶性染料，包括以下几类。

1）酸性染料　酸性染料在皮革染色中用得很多。酸性染料染色时，一般在酸浴中进行，染色后期常常需要加酸，以加深所染的颜色或固定染料，因此称为酸性染料。酸性染料分子一般较小，并含有亲水基团，亲水基团最主要的是磺酸基，因此在水中的溶解度较高，溶于水后，染料分子发生电离，染料主体呈阴离子性，属阴离子性染料：

$$\underset{\text{染料分子}}{D-SO_3Na} \underset{H_2O}{\rightleftharpoons} \underset{\text{染料阴离子}}{D-SO_3^-} + \underset{\text{金属离子}}{Na^+}$$

其电离出来的阴离子一般不呈聚集状态，分散性好，因此渗透性、匀染性较好。酸性染料在酸的作用下，可生成色素酸：

$$D-SO_3Na+H^+ \longrightarrow D-SO_3H+Na^+$$

色素酸有聚焦的倾向，因此加酸有利于上染，增深被染物颜色，促进染料的固定。如果在染浴中加入中性盐（如Na_2SO_4、NaCl等）就可以抑制色素酸的形成，从而达到缓染的目的。

酸性染料的亲水基团主要是磺酸基，因此其对钙、镁离子不敏感，因此硬度大的水对其影响不大。

皮革染色中常用的酸性染料如：酸性橙Ⅱ、酸性黑ATT等。

2）直接染料　在染纤维素时，不需媒染剂就能染色的染料称为直接染料。直接染料色谱齐全，应用方便，价格比较低廉，拼色容易，是使用比较广泛的一类染料，也是皮革染色中常用的一类染料。其缺点是耐洗及耐晒坚牢度较差，凡耐晒牢度在5级以上的直接染料称为直接耐晒染料。

直接染料主要是芳香族的磺酸盐，和酸性染料一样，直接染料分子中的主要亲水基团是磺酸基，随着亲水基团的增加，染料的溶解度也增高，直接染料在水溶液中也离解成色素阴离子和金属阳离子。

$$D-SO_3Nz \underset{H_2O}{\rightleftharpoons} D-SO_3^- + Na^+$$

直接染料对钙、镁、铁等金属离子敏感，与它们作用，将产生沉淀，因此染色时要注意水的硬度。

直接染料的分子比酸性染料大，因此其对金属离子、中性盐的性质不同于酸性染料，其分子的结构特点也决定了其着色特点。其渗透性较差，遮盖力较好，染出的颜色色泽浓厚，与酸性染料相比，色泽不太鲜艳，但耐湿擦性较好。

直接染料用于皮革染色时，主要是表在着色，所以常与酸性染料结合使用，在同浴中染铬鞣革可兼两者的优点，酸性染料渗透好，使着色有一定的深度，直接染料则使表面着色浓厚，产生较牢固的着色。直接染料分子有聚集趋势，不易渗透，在革粒面有伤残处更易于沉积，造成该处颜色较深，且显得深浊；在革的伤疤处，因疤块紧密而使该处颜色显得浅淡，使革表面着色显得不均匀。当有酸或中性盐存在时或水的硬度较大时，染色的缺陷更明显，升高浴液温度，可减少染料分子的聚集，有利于染料的分散和溶解，因此直接染料染色在染浴温度较高时上染效果较好。

3）碱性染料　碱性染料又名盐基性染料，是由带正离子的有色部分与无色负离子组成，因而是阳离子染料。碱性染料是指在溶液中带阳电荷，而并非呈碱性，也不要求在碱性介质中溶解或染色。

碱性染料在皮革染色中常用来“套色”，即铬鞣革以阴离子的酸性或直接染料染色，然而再用碱性染料染色，这样套染后，两种染料在革纤维表面形成沉淀而提高了碱性染料的坚牢度，而且由于碱性染料鲜艳的色泽也增强了染色效果。套染主要应用于染色要求较高的革如绒面革的染色以及用于产生“败色效应”的革，来增加革表面的着色深度。

4）金属配合染料　金属配合染料是在酸性媒介染料的基础上发展起来的。酸性媒介染料是指酸性染料染色后用金属媒染剂处理，在纤维上生成金属配合物，染料媒染后可提高酸性染料的耐晒及耐湿坚牢度，缺点是染色手续较复杂。金属配合染料是在制备染料时就制成金属配合物，使用方便，按染料母体与金属离子比例，有两种配合类型：①1:1型金属配合染料，金属原子：染料分子＝1:1，染色方法与弱酸性染料染色方法相似，又称酸性配合染料，染料分子中具有磺酸基；②1:2型金属配合染料，金属原子：染料分子＝1:2，染色时在中性或弱酸性介质中进行，又称中性染料，分子中不含磺酸基，但有时含有磺酰胺基、甲砜基等亲水基团。

1:1型金属配合染料的染色方法较酸性媒介染料简单，具有良好的坚牢度，但需要在强酸介质的染浴中进行染色（pH＜2.5），对羊毛纤维的强度和柔软性有所损伤，因此皮



革生产中，一般不用作转鼓浴染，主要作为皮革涂饰的着色材料。

1:2型金属配合染料可以在弱酸性和中性染浴中染羊毛等纤维，并对纤维的强度、手感无损伤，因而也叫中性染料。中性染料分子中不含强酸性基团磺酸基，而引入非离子的磺酰甲基（$—SO_2CH_3$）、磺酰氨基（$—SO_2NH_2$）或磺酰胺甲基（$—SO_2NHCH_3$）等亲水基。

1:2型金属配合染料对皮革染色的特点是吸收迅速，尤其是在表面染色时极为均匀且遮盖性良好，由于其与革纤维有良好的结合性能，能被铬鞣革、植鞣革及结合鞣革吸收，在染色时，大多数情况下不用加酸就能染出遮盖良好而饱满的色调。

5.4 乳液加油

5.4.1 乳液加油的目的

加脂过程是用在温水稀释的油乳液处理皮革。这个过程通常是干燥和整饰前的最后一个工序。随着乳化剂范围的不断增加，用乳液处理皮革现在已经能在软化阶段进行了。

加脂的作用如下。

1）润滑纤维　在加脂中，皮革纤维被油膜覆盖。这种油膜在皮革的使用中起润滑作用，它能降低内摩擦和增加皮革的耐用性。

2）调节物理性质　用油覆盖皮革纤维，能防止革在干燥时纤维黏结在一起并发生化学和物理交联。因此，含油量增加，能增加皮革的柔软性、延伸性、塑性、压缩性和提高革的抗张强度。

3）调整物理性质　在冬天增加皮革的含油量而在夏天降低它，可使季节性的温度变化对浸灰和鞣制过程毫无影响。在有良好空调的工厂中不存在气温变化的影响问题，但在一般的工厂则有季节性温度变化的影响，为了保持一年中在均匀的条件下生产，加脂是十分重要的。

4）防水　加脂能影响皮革的抗水和防水性。当革用溶融的和液体的脂肪处理在转鼓中加油时，由于脂肪中的烃键的疏水性，使皮革具有高度的抗水性。增加油分子中亲水基的数量，例如在化学处理了的油中增加磺酸基和硫酸基的数量或在油中加入稳定的乳化剂，均能颠倒这一作用，即增加革的亲水性。因此，高度硫酸化油能增加铬革的可湿性，影响穿着的舒适性，而含有大比例原油的皮革更为防水。

5）填充作用　在加脂液中固体和半固体脂肪的存在对皮革较松部位的空间具有填充作用，从而能提高皮革的出裁率。填充作用能随着在乳液中加入少量的胶体物，如瓷土、大豆粉或面粉等而增加。

6）保护作用　皮革纤维结构中有脂肪膜存在，能保护皮革避免各种化学药品的作用。它将保护皮革可能受到的酸、碱、水和其他许多化学药品的作用。

5.4.2 乳液加脂方法

铬鞣轻革主要是采用乳液加脂的方法。传统的加脂是在复鞣、中和工序之后，与染色同浴进行，也就是通常所说的“主加脂”，是最后一道湿操作工序。根据操作时液比大小和温度的高低，分为小液比加脂和大液比加脂，以及常温加脂和高温加脂。随着对皮革柔软度要求的提高，需要革内含有较多的油脂且在革内均匀分布，采用一次性加脂很难达到理想的效果，因此现在的制革工艺趋向于多阶段分步加脂。分步加脂与一次性加脂相比，可以使皮革吸收更多的油脂，使油脂在革内分布更均匀，成革具有更好的柔软性，同时还可以避免一次性加脂在加脂剂用量较大的情况下，革表面油脂沉积过多使革油腻、影响涂层黏着的问题。实践证明，分步加脂在总油脂用量相同的情况下，柔软效果明显优于传统的一次性加脂方法。

分步加脂不仅在染色或染色后的主加脂阶段对革加脂，而且可在浸酸、铬鞣、复鞣、中和等工序中进行加脂。分步加脂对加脂剂要求更高，要求加脂剂有一定的耐电解质性能和与相应各工序中的其他材料的相容性，以确保加脂剂乳液在该工序的操作条件下具有一定的稳定性，能顺序进入革内。因此主要选用稳定性较好的非离子型加脂剂、亚硫酸化加脂剂和耐电解持加脂剂。在浸酸、铬鞣时，皮或革带正电荷，可选用阳离子油（用量一般为皮重的0.5%～1.0%）。主加脂仍然起主要的加脂作用，加脂剂用量比其他工序大，但比传统的加脂方法用量少。

1）浸酸和铬鞣过程中加脂　在浸酸时或在铬鞣前加入0.5～2.0%的加脂剂转动20～30 min后再进行鞣制，这时的加脂通常也被称为油预鞣。此时浴液中的pH值低，电解质含量大而且pH值低于皮的等电点，皮纤维带正电荷，所以选择的加脂剂要对电解质稳定、耐酸、耐铬盐，一般选用阳离子油、离子加脂剂（如常用的乳化锭子油）或亚硫酸化加脂剂等。

油预鞣时，油脂能深入皮的内层，在皮内均匀分布。生皮用油脂预处理，使纤维表面被一层油膜包裹，适当地封闭了蛋白质侧链的活性基团，生皮与铬盐的结合性减缓，有利于铬盐的渗透，使铬的分布更均匀，鞣制的革身骨柔软、丰满、粒面平细。油脂的润滑性头破血流少了水浴操作时皮粒面间的擦痕，减少皮打折起皱的现象。油预鞣处理后，油脂在革内均匀分布，使革脱水均匀，有利于后工序挤水、剖层、削匀的操作，也避免蓝湿革在堆放时边缘部分干燥后影响染色的均匀性。

2）复鞣、中和过程中的加脂　对鞋面革等品种的革，需要进行较强的复鞣和填充。用阴离子材料复鞣、填充后的革，对阴离子加脂剂吸收性差，往往加脂有困难，因此在工艺上经常在复鞣、中和过程中加入适量的加脂剂来增加革中的油脂含量。

用合成鞣剂、聚合物鞣剂或植物鞣剂复鞣时先加入或同时加入适量阴离子加脂剂，一方面可以调整电荷状态，有利于鞣剂的渗透；另一面在浴液中加脂剂与鞣剂相互竞争，使鞣剂与革反应缓和，鞣剂的收敛性降低，利于鞣剂的渗透并在革内均匀分布，避免粒面变粗，甚至脆裂。加脂剂可选用硫酸化油、亚硫酸化油或两性加脂剂等，要求加脂剂有一定的耐电解质能力，并能与合成鞣剂、聚合物鞣剂和栲胶相容。

绒面革常用铬鞣剂等无机鞣剂复鞣，可同时加入少量的阳离子加脂剂，有利于染料的结合。

在复鞣时中和过程中，加脂剂的用量不宜过大，否则会影响复鞣剂的结合，导致革松软，甚至松面。

近年来，随着复鞣剂和加脂剂等材料的发展，中和、复鞣、染色、加脂等工序可在同浴中进行。如对于鞋面革的生产，铬鞣革削匀后，复鞣、中和、染色、加脂、填充材料同时混和使用或同浴中交替作用，可以缩短生产周期，减少用水量或废水的排放，制得的成革外观和性能都较好。

3）主加脂　主加脂是中和后与染色同浴加脂，加脂剂的用量根据革的品种和对革柔软度的要求及前工序中加脂情况来确定，用量大于其他各工序中的加脂。一般是先染色，后加脂，染色后革的阴电荷性更强，使油脂在革内分布更均匀。在染色要求不高，加脂剂用量大时，也可先加脂后染色，这时染料更容易在革内渗透，革较容易染透，但又会影响染料的结合。

在革的阴电荷强、加脂剂用量大的情况下，可采用“夹层”加脂，即先用阴离子加脂剂，中间用阳离子加脂剂，然后再用阴离子加脂剂，这样能使革油脂吸收率高，革粒面紧实。

4）顶层加脂（表面加脂） 顶层加脂是有意识地使革的表面固定较多的油脂，它与革表面浮油完全不一样，顶层加脂革一般不显油腻。顶层加脂最初是为了在糊贴干燥时，增加革对玻璃贴板的离板性，现在的顶层加脂主要是为了改善革的一些性能。

顶层加脂常用于绒面革，使绒头油润，丝光感强。对于用渗透性好的加脂剂，如合成中脂剂、亚硫酸化加脂剂加脂革或者合成鞣剂、植物鞣剂复鞣革的加脂，油脂渗入革内较深，革面油润性不强，因此可用顶层加脂来改善革表面的油润感，提高革的丰满性，而且可以在一定程度上减少裂面的发生。此外顶层加脂还有利于打光革的打光，对于涂饰革，适当的顶层加脂可以阻止涂饰剂在革内渗透过深。

顶层加脂必须掌握适度，如革表面沉积过多的油脂，会使革油腻，造成磨革困难，并影响涂层的粘着，易掉浆，肉面易粘污，绒面革绒毛会粘接在一起，无光泽。

顶层加脂可以通过控制加脂剂乳液的稳定性和调节革的电荷性质来实现。如用皂类加脂剂和生油含量大的乳液加脂，主要是表面加脂。一般是在用阴离子加脂剂主加脂后期加入一定量的阳离子加脂剂（用量为0.5%～2.0%）来顶层加脂。主加脂末期加酸固定后，革表面主要带负电荷，因此用阳离子油加脂会很快在革表面结合，一方面促进阴离子型染料和加脂剂的吸收和结合，另一方面达到顶层加脂的效果。主加脂后期，加酸固定阴离子的染料和加脂剂后，若浴液中的阴离子材料吸收较净可以直接加入阳离子油，转动20～30 min即可；若浴液中阴离子材料仍较多，则需换浴后再加阳离子加脂剂，否则在浴液中两种电荷材料相遇会立即絮凝或破乳，破乳在革外发生将导致革的细腻。

在现代制革过程中，加脂是多工序进行的，除主加脂外，其他工序中加脂剂用量少，只是起辅助加脂作用，主要加脂过程仍是在主加脂阶段进行的，此时的加脂剂用量大，对革性能的影响也最大。

5）局部涂油（局部加脂） 除了在转鼓中加脂外，对于部位差较大的革，松软部分吸收油脂量较多，紧实部位吸收油脂量相对较少，因此成革的臀背部比腹肷部位硬。为了使整张革柔软度趋于一致，一般在染色、加脂工序后搭马一般时间，再对革进行臀背部涂（揩、喷）油。常用的加脂剂为硫酸化油或合成加脂剂，涂油前用1～5倍的热水乳化。涂油时要求革的水分含量为50%～60%，涂油后的革要静置过夜，使油脂渗入革内，均匀分布在臀背部。

6 干燥与涂饰

轻革在完成乳液加脂后，应搭马过夜。然后进行干燥和整理。干燥前要进行挤水、伸展操作。

6.1 燥前准备

1）挤水 挤水能除去剩余水分到大约55%。这一操作能用机器进行，最普通的是通过式挤水机，这种机器先是除去水分，而后能得到更有效和更持久的伸展性。

2）伸展 伸展能进一步除去水分到大约40%，使革伸展到最大面积并用机械地将革的粒面弄平滑。对挂晾干燥或绷板干燥的皮革伸展必须小心地进行，用真空贴板干燥能进一步使革的粒面平滑和除去皱折，因而伸展则没有那么重要。最有效的机械是有加热辊的宽工作面伸展机，使用它能得到最大的伸展效果。

6.2 干燥

干燥皮革必须考虑以下因素。

1）除去的水量。

2）空气的温度。

3）空气的相对湿度。

4）通过皮革表面空气的速度。

5）干燥的速度。

6）使用设备的类型。

从革中除去的水量是重要的，皮革在伸展以后大约含有60%～65%的水分；皮革通常要干燥到含水分10%～20%之间。很明显，皮革在干燥以前应尽可能除去更多的水分。

大多数工厂采用热空气干燥方法，干燥温度根据革的种类和鞣制的类型而不同。全铬鞣革能使用70～80℃的高温干燥（干球温度），而结合鞣革干燥温度低些是安全的，这是因为干燥过程中水溶物有可能向皮革的表面和边缘迁转。在此情况下，通常用50～70℃的干球温度干燥。

空气的相对湿度和温度，控制着达到饱和以前的水量。降低相对湿度最容易的方法是加热空气，这也能增加空气在饱和时含水蒸气的能力。在干燥室使用的空气的相对湿度值为20～50%，可以用一个有湿球和干球温度计的适当的湿度表监控。

流经皮革表面的空气的速度也是控制干燥的一个重要因素。一般倾向于使用90 m/min（300 ft/min）的高速流动，并从下面吹入空气。这样做的优点是因为湿空气比干空气重，通过快速地从皮革表面运动空气，使之不会饱和。但事实上，要达到良好的干燥效果，作为古老的“气候干燥”方法，应使用大量冷的自然空气。

干燥速度对于皮革的物理性能有很大的影响。缓慢温和的干燥能得到柔软、延伸性大而粒面折纹差的皮革。相反，快速的干燥得到的是纤维编织角度高的紧实的皮革。大多数现代干燥室和通过式干燥器工作3～4 h即能达到要求，而干燥设备的连续使用能得到最经济的效果。

在干燥设备中，最理想的是通过式贴板干燥，现已成为最普通的干燥方法。

1）在干燥室中挂晾干燥 这是铬鞣小牛皮和小山羊皮干燥的传统方法。干燥过程中皮革有所收缩，用这种方法能得到粒面革纹紧实的有传统弹性的、手感丰满的皮革。

2）在干燥室和干燥通道内绷板干燥 半张革制造者常采用这种干燥方法，它能得到平整、紧实的皮革，比挂晾干燥的皮革面积产率要高。绷板干燥皮革的松软的腹部可能产生变形。这种方法适用于全粒面苯胺涂饰革的干燥。

3）真空干燥 这是最新的一种干燥方法。皮革在一个70～90℃的加热板上伸展粒面，在肉面一边进行真空处理。这种方法能得到粒面平整的皮革，皮革比贴板干燥要软，面积的损失比贴板干燥少3%～5%。它特别适用于全粒面苯胺和半苯胺涂饰的皮革干燥，而没有胶水残余物引起的麻烦。另一优点是，通过小心地控制，能使皮革均匀干燥到刮软所需的正确条件（水分含量25%～30%），从而避免在完全干燥后再用潮湿锯末来调湿的操作。全铬鞣革含许多加脂乳液，最适用于这种方法干燥，别的干燥方法常会使油脂失去控制而引起加脂乳液的迁移。

6.3 涂饰方法

6.3.1 目的及要求

皮革涂饰是制革过程的最后一个阶段，由于半成品坯革并未完全达到成品革所要求的品质，因此必须在这一阶段通过涂饰来达到成品革在美观及物性上的要求。

皮革涂饰就是利用机械加工使用成膜物，着色物及手感剂在革坯上形成一个涂层，对皮革进行美化及保护。这一涂层包括底层及顶层。底层直接附着在革坯上起黏合作用及遮盖作用，顶层附着在底层上起保护作用及增加手感的作用。

由于原皮之间存在着差异，且整张皮中又存在着部位差，所以在转鼓染色过程中很难使皮革保持色泽完全一致。



底涂就是要利用颜料等着色物的遮盖作用使皮张之间色译达到一致。底涂树脂大都较为柔软，不具有特定的牢度（如耐湿擦，耐磨损，耐污等），因此需要物理性能强的顶层树脂对其进行保护；顶层又可以用来调整皮革的光泽度，同时还可在顶层涂饰中加入手感剂以达到手感舒适的要求。在涂饰过程中通常还需要机械加工，如磨革、抛光、熨平、压花等。这些操作都能用来提高皮革的品质，遮盖皮革的瑕疵，改变皮革的外观。

完成之后的涂层要达到美观舒适的要求，还要具备特定的物理性能。这些物理性能是根据皮革的使用性能制定的，不同类型的皮革需要具备相应的物理性能，其主要的物理性能要求如表 7.1-9 所示。

表 7.1-9 主要皮革类型对物理性能的要求

皮革类型	耐晒牢度	接着性	耐水性	耐干擦性	耐湿擦性	耐干曲挠	耐湿曲挠
鞋面革	XX	XX	XXX	XX	XX	XXX	XXX
服装革	XX	XX	XX	XX	XX	X	X
汽车革沙发革	XXX	XX	XXX	XXX	XXX	X	
皮革类型	**耐老化性**	**耐寒曲挠**	**耐汗性**	**耐磨损**	**颜色牢度**	**延伸强度**	**耐胺类性**
鞋面革	XX	XXX	XX	XX	X	XX	XXX
服装革	XX	XXX	XXX	XX	XX	XX	X
汽车革沙发革	XXX	XXX	XX	XXX	XXX	X	XXX

注：X 为不重要；XX 为一般；XXX 为很重要。

6.3.2 配方及组成

涂饰配方主要是由稀释剂、成膜物、着色物及助剂组成。用于稀释剂的物质主要是水和溶剂，稀释剂的作用就是使涂饰浆液形成一个均匀的具有一定浓度的悬浮液。用于成膜的主要物质是：丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、丁二烯树脂、酪素等。成膜物的主要作用就是通过成膜性和黏合力把浆液中的所有固体成分在皮表面形成一个连续的具有一定功效的涂层。用于着色的主要物质是颜料及染料水，它们的作用就是赋予涂层一定的遮盖力和特定的颜色。用于助剂的物质主要是渗透剂、流平剂、蜡、填料、消光剂等。它们的主要作用是改善涂层的成膜性能和使用性能。

皮革的涂饰基本上可分为全粒面涂饰、修面涂饰和二层涂饰。这三种涂饰都属于颜料涂饰，它们在配方的基本组成上没有区别，只是皮坯不同。当皮坯粒面完好无缺陷时，无需对粒面进行机械处理，直接进行涂饰，这种涂饰方法叫做全粒面涂饰。当粒面有伤残时，可用磨革等方法进行修饰，然后再进行涂饰，这种涂饰方法叫做修面涂饰。当利用二层革进行涂饰时，这种涂饰方法叫做二层涂饰。

在设计配方时，请将配方设计为 100 份或 1 000 份，这样有利于确定配方中各成分的百分比，也有利于对各组分进行量化调整。底层涂饰基本配方示意见表 7.1-10。

表 7.1-10 底层涂饰基本配方示意

全粒面革/份	修面革/份
水 48	水 38
流平剂 2	流平剂 2
树脂 30	树脂 35
助剂 10	助剂 10
颜料 10	颜料 15
总计 100	总计 100

6.3 涂饰方法

1）刷涂 刷涂是用毛刷将涂饰剂以手工刷在皮的粒面层的涂饰方法。刷涂优点是操作简单，损失量少，遮盖性好。缺点是涂饰不均匀，易产生刷痕，效率低。

2）揩涂 揩涂是用纱布裹着的细绒布团将涂饰剂揩在皮革粒面层的方法，其优点是涂饰剂耗用量较刷涂少刷痕少。缺点也是效率低。

3）喷涂 喷涂是以压缩空气通过喷枪使涂饰剂雾化而喷洒在皮革粒面层的方法。又分手工喷涂和机械喷涂。机械喷涂的优点是涂层相对均匀，工作效率高。缺点是设备投资大，高能耗，空气污染大，浆料浪费大。

4）帘幕涂饰 帘幕涂饰是通过帘幕涂饰机将涂饰浆形成帘幕流涂饰在涂饰皮革上的方法。优点是涂布均匀，重现性好，效率高，无空气污染。缺点是耗能源、耗料低，仅适用于重涂饰。

5）辊涂 辊涂是通过辊涂机上的花辊将涂饰浆辊在皮革表面的方法。又分顺向辊涂和逆向辊涂。顺向辊涂是指花辊运动方向与皮革运动方向相同。顺向涂饰的涂层薄，适用于顶层涂饰。逆向涂饰的花辊运动方向与皮革运动方向相反。逆向涂饰的涂层厚，适用于鞋面革和二层修面革的底层涂饰。辊涂的优点是涂布均匀，无空气污染，生产效率高，已逐渐取代刷涂和揩涂。

6）PU 贴膜革涂饰 又分干法和湿法两种，干法贴膜涂饰是将带离型纸（或其他材料）的聚氨酯薄膜用胶黏剂贴在革坯上，再剥离离型纸的方法。干法贴膜涂饰的遮盖性好，物理性能好，产品利用率高。适宜于利用二层革生产鞋面革和包袋革以提高其使用价值。

湿法移膜涂饰是将含有溶剂型聚氨酯、二甲基甲酰胺（DMF）溶剂、色膏及添加剂等的浆料涂在革坯上，再将革坯浸入水中，通过水与 DMF 的交换，将聚氨酯固化，而在革坯上形成多微孔薄膜，再按常规喷中层和顶层涂饰剂即成。湿法涂饰革透气性和透水汽性好。由于 DMF 的逸出对人体危害极大，也严重地污染环境，是其致命的缺点。

6.4 成膜剂特性

用于皮革涂饰的成膜剂主要可分为三种。

（1）丙烯酸树脂

这是一种物性适中，且普遍被使用的树脂，它具以下特性。

1）耐寒裂性能适中，一般来说愈软的树脂则更具抗寒裂的性能。

2）黏着力适中，通常树脂的颗粒体积愈小则树脂会更柔软，而其黏着力也会更佳。

3）填充性能适中，一般树脂的颗粒体积越小，越软，则其填充性能越差。

4）柔韧性能特优，通常树脂越柔软，则越柔韧，也越能够弯曲。

5）干湿磨损性能良好，树脂越软，一般其抗湿磨损性能会较差。

6）耐刮性能低，树脂硬度越高则其耐刮性能会越佳。

7）压花稳定性能适中，越是柔软的树脂则其热塑性会



越高，而压花的稳定性会越差。

8）遮盖力适中。

（2）含丁二烯的共聚物树脂

这类树脂通常具有特佳的填充及涂遮伤残的性能，同时也具以下的特性：

1）良好的耐寒裂性；
2）特优的填充性能；
3）较差的黏着力；
4）适中的耐曲折性；
5）良好的耐干湿摩擦性；
6）适中的耐刮性能；
7）适中的压花稳定性；
8）特优的涂遮性能；
9）较差的抗暴晒性能。

（3）聚氨酯树脂

通常这一类的树脂能给予特别及额外效果，例如在封涂层中它能增加涂饰层的黏着力，或可用于抛光涂层及仿苯胺型的涂饰，由于有上述的特殊优点再加上它是一种不含溶剂，且经过彻底化学反应的脂肪族聚氨酯树脂，所以，我们有必要将它加入涂饰配方中使用以提高涂饰的物性。

1）耐寒裂性特优　聚氨酯树脂的耐寒裂性能并不完全依赖于它的软硬度，因为，一般这类树脂都能在零下30℃的寒冷气温通过耐寒裂性的测试。

2）黏着性能特优　黏着性能所有的聚氨酯树脂都具有优良的黏着力且也同时具有特优的耐干湿摩擦性。

3）填充性能特优　具有高度的填充性能。

4）耐曲挠性能特优　所有这类树脂都具特优的耐干、湿弯曲，理所当然，如果树脂要具备高度耐弯曲程度，则其树脂在成膜时必须是有连接性的，并不能有树脂膜断裂的现象，不然，它便会影响膜的弯曲程度。

5）耐干湿摩擦性优良　所有的聚氨酯树脂都具有优良的耐干湿摩擦性能，但是硬度较高者则拥有更加特优的耐摩擦性能。

6）耐括性能优良　硬度愈高者，则更具耐括的性能。

7）压花稳定性能优良　硬度愈高者则愈稳定，但一般来说，在压花过程中，我们需要用更高的热度和更长的时间（与丙烯酸树脂比较），因为聚氨酯树脂较不容易热塑。

8）遮盖性能适中　当我们单独使用树脂，它们不具任何遮盖性能，但当我们加入颜料和填充剂时，则能获得额外的涂遮和填充效果。但是如果是合成的聚氨酯则拥有良好的涂遮性能，因为其胶膜是不透光的。

6.5　影响涂饰的因素

1）黏合力　黏合力是树脂所体现出来的黏合牢度，它是影响涂层性能的首要因素。如果树脂不具备足够的黏合力，涂层就不能牢固地黏合在皮革表面，涂层的作用也就无从表现，涂饰的目的也就不能达到，所以对涂层的黏合牢度必须给予高度的重视。为了使涂层具备充分的黏合牢度，就必须在底层涂饰中选择黏合力强的树脂。树脂黏合力取决于它的化学性能及乳化分散颗粒的大小，当树脂的化学结构确定以后，其乳液分散颗粒较细时，黏合力较强。涂饰的操作也对黏合牢度产生影响，当涂布量不足时，树脂无法在短时间浸润皮的表面，不能同皮的表面充分接触，因此涂层的黏合牢度也就大为降低，这时要适当地调整操作使涂布量充足。皮坯的状况，也会影响涂层的黏合牢度，当皮坯的吸水性很弱时，树脂无法对皮的表面进行必要渗透，因此黏合力也就不够，这时要适当地对皮的表面进行处理，以适当增强吸水性。如进行净面操作，或在配方中加入流平剂MA-65等。涂饰配方中树脂与助剂及颜料的比例不当时也会降低涂层的黏合牢度。这时要对树脂及助剂的类型数量进行调整，如增加黏合性树脂PAV、FGR的比例。

2）耐曲挠性　耐曲挠性是涂层耐弯折的能力，这种性能对鞋面革和服装革比较重要，涂层的耐曲挠性主要受树脂同颜料的比例影响。当树脂种类和用量不变时，颜料的用量越大涂层的耐曲挠性越差，这是因为树脂对颜料有一定的承载能力，首先树脂要对颜料进行有效的包容，然后再填充于包容完毕的颜料周围形成连续的膜。当颜料的比例过大时，没有足够的树脂对颜料进行包容或是树脂对颜料包容后没有剩余的树脂填充在包容后的颜料周围，这样就破坏了成膜的连续性，因此涂层的耐弯折能力也就降低。所以我们一定要保持一个安全的树脂与颜料的比例，通常来讲这一比例控制应按照固含量平衡法来确定。

3）遮盖力　遮盖力是指涂层对皮坯的遮盖能力，它对提高成革的等级率有很大的作用，它是配方中各组分综合作用的结果。其中颜料和填料起了很大的作用，当我们需要较强遮盖力时我们也要对树脂选择，一般来讲树脂的透明性越好其遮盖力越差，因此我们应选择成膜透明性不强的树脂如40B、SB100、COMPACT B等。

4）耐磨耗性　耐磨耗性是指涂层耐磨的能力，这一性能对沙发革及汽车沙发革极为重要。磨耗是在使用过程中发生的，当物体与皮面接触并发生移动时。物体与皮面产生摩擦，这种摩擦造成了涂层的磨损，耐磨耗力归根结底是由树脂的性能所决定的。通常来讲，聚氨酯具有较强的耐磨耗性，如65UD（拜耳），HYDRHOLAC-HW（罗门哈斯公司）等。提高涂层的耐磨损性可以通过加入交联剂，提高涂层的交联程度来抵抗磨损，同时也可加入滑爽剂来减少摩擦从而减少磨损。ADDTIVE 2229（罗门哈斯公司）被证明是适合这种用途的产品。

5）抗切断性　抗切断性是指涂层在压花过程中抵抗花板将涂层切断的能力，压花操作是涂饰过程中常见的机械加工。当花纹板比较锋利时，涂层有被切断的情况，为了避免这种情况，我们常在底涂配方中加入抗切断性好的树脂如50UD、DLV、40B、50B、SB150、SB200等。

6）配料的顺序　配料时要将各种化工材料混合在一起，如操作不当可能会发生凝聚现象而使材料无法使用，造成浪费。为了避免这种情况发生，我们要注意配料的操作顺序。通常来讲，先将助剂用一部分水稀释，用另外一部分水将颜料稀释，把两部分混合后再分别加入各种树脂，然后进行过滤。最后加入增稠剂、交联剂，交联剂和增稠剂也应用10倍的水稀释后加入。颜料的稀释应将水逐步加入，而不能一次加入，以免颜料不能完全分散。如发现蜡剂有不稳定的现象，可加入少许氨水。要做到现配现用，不要将配好的浆液长时间放置，以免发生不良反应，造成浪费。

6.6　松面革干填充

6.6.1　基本原理

松面现象是制革过程中经常遇到的问题。当革坯存在松面现象时，如果涂饰方法不当，会使松面现象加剧；如果采取适当的措施，则可减少松面率或消除松面。在涂饰之前对松面革坯进行适当的干填充对解决松面问题是一种行之有效的办法。干填充就是使用渗透型的树脂，让其渗透到革中的适当部位，通过树脂的黏合作用，把空松的部位黏结起来，从而消除或减少松面现象，干填充的效果主要取决于树脂的性能。干填充树脂必须要具备强渗透性，渗透到革中的空松部位。另外它必须具备强黏合力，能把空松的部位黏结起来。这种树脂还必须具备相对的柔软性，使得填充后的革坯柔软度变化不大。因为树脂在革坯中的渗透会使皮革变硬，这样就会影响皮革的风格。理想的填充树脂既能解决松面现



象，又对皮坯的柔软度影响不大。

干填充又分为修面干填充和全粒面干填充。全粒面干填充对干填充树脂的渗透性要求很高，通常具备这种性能的树脂都是超细微粒树脂，其粒径在 0.07 μm～0.25 μm。若干填充树脂不具备超细微粒，它对粒面的穿透力不够，不能到达松面的位置，也就无从解决松面问题。修面革由于粒面层已被磨去，干填充树脂的渗透不会受到很大的阻碍，所以修面革的干填充只需微粒树脂即可。一般来讲，用于全粒面填充的树脂可以用于修面填充；而用于修面填充的树脂不适用于全粒面填充，我们在选择填充树脂时要针对修面革和全粒面采用相对应的树脂。

6.6.2　实施方法

干填充的实施方法有：刷填、滚涂和帘幕三种方法。刷填，操作方便且可根据不同的松面情况掌握不同的用量。滚涂填充，效率高，涂饰均匀，清洁，浪费少。帘幕填充，操作方便，效率高，但浪费较多。另外帘幕填充采用泵循环，所以要求干填树脂的耐剪切稳定性高。

6.6.3　影响因素

当干填充树脂选定后，填充的效果受如下因素的影响。

1）渗透剂　渗透对干填充来讲极为重要，当干填充树脂确定后，填充液的渗透状况取决于渗透剂的种类和用量，通常希望干填充树脂能渗透到革身的 1/3 至 1/4 处。在一定的范围内，渗透剂的用量越大填充液的渗透速率越快，在一定范围内则会导致皮纤维的溶胀，使粒面变紧，反而会防止填充剂的渗透。渗透剂的类型有两种：表面活性剂型，水溶性溶剂型。选择何种渗透剂要根据皮坯的渗透情况而定。通常来讲不同的鞣制复鞣法对渗透剂有不同的选择性，当革中植鞣成分较重时，表面活性剂类渗透剂对其渗透效果较好。当革中铬鞣程度较重时，水溶性剂类渗透剂对其渗透效果较好。在实际应用中往往需要这两种类型共同作用。对于渗透程度，我们可通过切口进行观察。在实施填充之前，先要进行渗透试验，当渗透良好时，再进行填充操作。

2）树脂的用量　树脂的用量要进行控制，如果树脂用量不足，则填充不够；如果树脂用量过多，则革身会变硬或使表面结膜而无法渗透。对于修面革来讲，填充液中的树脂总固含量应为 8%～12%，涂布量应为 269～377 g/cm^2，对于全粒面来讲，填充液中的树脂总固含量应为 3%～5%，涂布量应为 215～269 g/m^2。

3）干燥及机械操作　干填充后的革坯不宜立即进行干燥，而应进行适当的静置以利于树脂的均衡。静置后，在湿度为 25%左右时进行真空干燥（80℃，2～3 min），然后挂晾至干。这是因为，干填后随着水分的挥发，树脂的黏合作用把空松的部位黏结起来，又因为树脂是热熔性的，在温度和压力的作用下其黏合作用会把贴近的纤维粘得更为牢固。

编写：张　扬（四川大学）
李　林（四川大学）

第2章 牛 皮 革

牛皮是制革工业的主要原料皮。世界牛皮的加工量占各种原料皮的加工总量的三分之二。牛皮可加工成各类鞋面革、服装革、家具革、汽车座垫革、箱包革、鞋底革、各种工业用革和球革等。世界牛皮轻革产品中67%用于制造皮鞋，33%用于制造服装、家具和皮件。

1 原料皮

牛皮又分黄牛皮、水牛皮和牦牛皮。黄牛皮产于世界各地，以北美、欧洲、拉丁美洲产量最大，各约占全球牛皮产量的18%。我国黄牛皮产量每年约1 800万张，占牛皮总数的75%～80%。

水牛皮只产于亚洲，分布于印度次大陆、中国的淮河流域以南和东南亚的印度尼西亚、泰国等地。我国水牛皮产量仅次于印度，居世界第二位，年产约340万张。

牦牛皮分布在亚洲中部高原的海拔3 000 m以上的高寒地带。我国牦牛占世界牦牛的90%以上。每年产量约160万张。

1.1 黄牛皮

我国黄牛分三大类型：中原黄牛、北方黄牛和南方黄牛。

(1) 中原黄牛皮

中原黄牛皮有四大良种。

1) 鲁西牛皮　主产于山东荷泽及济宁地区。毛短细，有光泽，毛色从浅黄到棕红，以深黄色居多。皮板足壮，厚薄均匀，粒面细，品质极佳。

2) 南阳牛皮　主产于河南南阳地区。皮薄毛细，毛色有黄、红、草白三种。皮张幅大、粒面细，品质佳，在国内也很有名。

3) 秦川牛皮　主产于陕西关中地区。毛短细，有光泽，毛色有紫红、红、黄三种。张幅较大，多数皮板较薄，粒面平细，品质一流。

4) 晋南牛皮　主产于山西西南部。毛色以枣红为主，也有黄色、褐色。皮板较薄，厚薄不匀，质好。

其他还有大别山地区的大别山牛皮和川、陕、鄂交界的巴山牛皮等、品质一般。

(2) 北方黄牛皮

北方黄牛皮分四大路。

1) 延边牛皮　主产于吉林延边地区、通化地区，黑龙江省南部牡丹江地区和辽宁省东北部地区。毛短细、有光泽，毛色多为深褐色。板质好，厚薄均匀，皮纤维略粗。在北方牛皮中，其品质最好。

2) 复州牛皮　主产于辽宁复州一带的辽南地区。毛短有光泽，皮板厚，品质较好。

3) 蒙古牛皮　主产于东北、内蒙、河北和西北地区。毛被粗长、底绒多。毛以黄褐、黑色为多，红白花次之。张幅中等，皮板较薄，虻伤多，颈皱大，品质差。

4) 哈萨克牛皮　主产于新疆伊犁、塔城、阿勒泰等地区。毛粗、绒多、色杂，以黄、黑为主。张幅小，皮板薄，品质差。

(3) 南方黄牛皮

产于长江以南地区，如东南沿海省份的闽南牛皮、台湾牛皮，云、贵、桂三省盘江流域的盘江牛皮，武陵山系和巫山山系的巫陵牛皮，四川盆地西北边沿山区的三江牛皮等等。南方牛皮张幅较小，皮板较薄，粒面细致，厚度差大，虱疔、暗伤较多，品质一般。

国产牛皮的产量还不能满足制革厂的需要，还要进口一部分，主要从澳大利亚、美国、新西兰及西欧等国家进口，这些进口皮张幅较大，皮板肥厚，质地优良，一般为盐湿皮。

黄牛皮的组织构造特点是：毛细，乳突平缓，所以粒面平细。粒面层较薄，占真皮层的20%～30%。网状层较厚，胶原纤维束粗壮，编织紧密，所以牛皮的强度很好。

黄牛皮的血管较发达，分布在粒面层和网状层交界处最多。毛囊和汗腺数量也较多，毛囊和汗腺的分泌部也都分布在粒面层和网状层交界处（见第3章图7.1-1）。致使交界处的胶原纤维束较少，粒面层与网状层的连接脆弱，在制革鞣前准备过程中，如操作处理不当，伤及分界处的胶原纤维束，导致粒面层和网状层分离，造成成革松面、管皱等缺陷。

黄牛皮的臀部最厚，腹部最薄，颈部厚度介于二者之间，臀部纤维编织最紧密，织角高，腹部纤维编织疏松，织角低，颈部介于二者之间（见图7.1-5)。黄牛皮的部位差不如猪皮和水牛皮的大。

1.2 水牛皮

国产水牛皮分三类。

1) 大皮　有上海水牛、江汉水牛、云南德宏水牛等。张幅大而厚，毛以褐色为主，粒面粗糙、品质差。

2) 中皮　有湖南、湖北滨湖水牛，安徽东流水牛，四川德昌水牛等。张幅中等，毛以黑色为主，粒面较细致，品质中等。

3) 小皮　有浙江温州水牛，福建福安水牛，广西西林水牛、广东水牛等等。张幅小，皮板较薄，毛以深灰、浅黑为主，粒面较细致，品质最好。

水牛皮的组织结构特点是：毛被稀疏、毛粗、毛孔大、表皮较厚，乳突明显，尤以腹部和颈部突出，而且粒面还有许多较深的沟纹，所以粒面极粗糙。由于其毛眼呈不规则的点状排列，以及高大的乳突和沟纹，构成水牛皮独特的粒面花纹，深受消费者喜爱。

水牛皮粗针毛数量虽少，但长得很深，往往深入到网状层中，而且其毛球呈钩状，难以从皮内脱出。再加上表皮厚，所以脱毛要困难一些。

水牛皮的粒面层薄，约占全皮厚度的4%～12%，网状层则占80%以上。腹部的乳头层最厚，臀部的最薄，颈肩部的乳头层厚度介于二者之间。粒面层纤维束细，但编织极紧密。网状层纤维束粗大，但编织疏松。在制革时也要注意保护粒面层。

水牛皮的每根毛囊旁都有汗腺。由于毛少，所以毛囊和汗腺也不多，因此它们在粒面层和网状层的接连处存在的也少，相应地增加了胶原纤维束的数量。因而粒面层和网状层的连接相对牢固，不像黄牛皮这两层的连接那样脆弱，所以水牛皮在加工成轻革时不易产生松面。

水牛皮的血管非常发达，网状层中有着较粗大的血管，这也是造成水牛革肉面血筋多的原因。水牛皮的脂腺也很发达，要求在鞣前准备工序中加强脱脂。

水牛皮的张幅大，也特别厚，而且厚薄极不均匀。公水牛皮颈部与腹部的厚度比为2.2～2.9:1，而母水牛皮的厚度



差为臀:腹 = 2.2 ~ 2.9:1，所以水牛皮的部位差大。特别是水牛皮背脊处有一条宽约 24 cm 的浅沟，叫做脊沟。脊沟从尾根开始，延伸至背脊线的一半处。脊沟的厚度很薄，只达到相邻皮的厚度的一半左右，因此大大影响了剖层皮的利用。

1.3 牦牛皮

牦牛分布在亚洲中部高原的海拔 3 000 m 以上的高寒地带。我国牦牛资源丰富，占世界牦牛数量的 90% 以上。牦牛皮主要产于西藏、青海、甘肃、四川西部和新疆东南部等地，年产大约 160 万张。

牦牛皮张幅较黄牛皮小，厚度略薄。虻伤严重，虻眼、虻底、擦伤、干裂、剥皮伤等很普遍，品质差。

牦牛皮的组织结构特点与黄牛皮相似，其差别是：表皮较黄牛皮稍厚，占皮层厚度的 0.5% ~ 1.5%。毛长而密，毛孔细密，乳突不明显，因此其粒面比黄牛皮的粒面稍细致。

牦牛皮内毛球有些呈钩形，特别在颈部以钩形毛球为最多。因此，在脱毛时要使毛根脱尽，如毛根残留在皮内将影响成品革的柔软度。

牦牛皮的部位差比黄牛皮的稍大一些。它的颈部最厚，臀部次之。颈部和臀部的纤维编织也最紧密。因此颈部及臀部厚而紧密，腹部、肷部薄而疏松。

牦牛皮的汗腺多，其分泌部也发达，而毛囊也多，所以，如果在鞣前准备操作中处理不当，牦牛皮比黄牛皮更易造成松面。

同样，由于毛多，牦牛皮的脂腺也多而发达，它的脂类含量也比黄牛皮多。

牛皮的品质好坏，除了与品种、性别、老幼、饲养条件有关外，生产季节也有很大影响。黄牛皮和牦牛皮以秋皮品质最好，冬皮也好，春皮差，夏皮最差。水牛皮也是秋皮最好，但与黄牛皮不同的是夏皮比冬皮好，春皮最差。

2 牛鞋面革

用于制作皮鞋鞋帮的皮叫鞋面革。由于人们生活水平的提高，对皮鞋的需求量大大增加。鞋面革是使用皮革最多的品种，用量约占皮革总产量的一半。生产鞋面革的主要原料皮是：犊牛皮、大牛皮和山羊皮。大的粗毛绵羊皮可用于生产轻便鞋用的绵羊鞋面革。猪皮粒面粗，作全粒面的鞋面革不受消费者喜爱，在美国流行猪正绒面革，产量也不大。一些特种皮革如爬虫类皮革（鳄鱼皮、蜥蜴皮和蟒蛇皮等）用于制造最时尚的皮鞋，这些皮的数量也有限。山羊皮广泛用于轻型的鞋面革，特别适于制造高级的、精致而时尚的鞋面革（打光山羊革，在第 4 章中介绍）。犊牛革俗称纹皮，粒面极细致，也是一种高品质的鞋面革。

鞋面革按表面状态不同而分为以下几种。

1）全粒面革，粒面具有天然的、完整的毛孔，粒纹清晰可见的革，习惯称为正面革。

2）轻磨面革，粒面有轻微伤残的皮坯经过轻磨后仍可见到天然的毛孔和粒纹的革，习惯称为半粒面革。

3）修饰面革，将粒面全部磨掉，再经过整饰做出假的粒面，习惯称为修面革。

4）正绒面革，将粒面磨出像天鹅绒那样细的绒面。

5）反绒面革，将肉面磨出细绒作为鞋面革。

6）二层修饰面革，将肉面剖层革（二层革）表面涂饰，做出假的粒面。

关于鞋面革的品质，要求如下。

1）皮革粒面平细，粒面毛孔和粒纹清晰可见；

2）革身柔软、丰满而有弹性，使穿着皮鞋时感到舒适；

3）有一定的抗张强度、撕裂强度和崩裂高度，崩裂高度是制鞋时鞋面革能否绷楦的重要指标，要求大于 7.0 mm，抗张强度大于 20 MPa，撕裂强度大于 40 N/mm；

4）有一定的延伸性和可塑性，使鞋面革能适应制鞋时绷楦的要求，在脱楦后，皮鞋能保持鞋楦的形状；

5）有一定的耐拉伸和耐曲挠性（耐折强度），使穿着皮鞋时，鞋帮受到重复的弯折和拉伸时不易断裂；

6）有透气性和透水汽性，使皮鞋容易吸收脚汗，排出湿气，穿着舒适。

牛鞋面革的厚度根据鞋厂的要求而定，一般可分为薄型 1.0 ~ 1.2 mm，中等厚型 1.3 ~ 1.6 mm，厚型 1.8 ~ 2.0 mm 和特厚型 2.2 ~ 2.5 mm。薄型鞋面革一般用于女鞋，纳帕软革有薄到 0.7 mm 的用于做女靴。厚型和特厚型则用于做无衬里的皮鞋。

2.1 黄牛鞋面革

由于底革的需要量下降，大量的大牛皮已被用来生产鞋面革，因此黄牛鞋面革的制造成为皮革生产的最重要部分。

黄牛皮张幅大、皮层厚、部位差较水牛皮、牦牛皮、猪皮等小，成革利用率较高。粒面较水牛皮、牦牛皮、猪皮等平细，皮纤维结构较紧实，强度大，所以是制造鞋面革的上佳原料。

鞋面革品种较多，如全粒面革、修面革、擦色革、压花革、防水革等，这一节只介绍具有代表性的全粒面鞋面革、软鞋面革和白色运动鞋面革工艺。

2.1.1 黄牛全粒面鞋面革

（1）全粒面鞋面革工艺流程

流程如下。

原料皮→组批→称重→预浸水→主浸水→去肉→称重→浸灰→水洗→剖层→称重→水洗→预脱灰→流水洗→脱灰→软化→水洗→浸酸→铬鞣→搭马静置→挑选→挤水→削匀→称重→酸洗→中和→复鞣→染色→乳液加脂→水洗→搭马→挤水伸展→真空干燥→挂晾干燥→回潮→振软→修边→喷色→底涂→熨平→顶涂→熨平→量尺→入库。

（2）关键技术措施

要保持鞋面革的粒面完整和平细，首先从鞣前准备操作开始，浸水、浸灰要快速，浸水不要受细菌的侵蚀，浸灰碱脱毛时 pH 值不宜急剧上升，脱灰、浸酸时 pH 值也不要骤然下降。其次，铬鞣时提碱和中和、复鞣加脂也会引起粒面发粗或松面。

牛皮粒面层和网状层交界处，皮纤维联系薄弱，碱膨胀和脱灰、软化不当，也会使皮革松面。

牛皮头颈部皱纹多且深，不利于皮革的平整。采用浸灰助剂并分次添加硫化钠，使灰皮膨胀缓和，皮纤维得到充分松散，加强机械平展，是克服牛革皱纹的关键。

1）原料皮的组批　根据盐湿皮的路分、性别、张幅大小和厚薄来严格组批，尽量做到张幅大小和厚薄均匀一致。

2）浸水　采取快速浸水法。预浸水是洗去皮中的盐和污物。在转鼓中浸水，转鼓转速为 4 r/min。加入阴离子表面活性剂玻隆 A，有助于洗去皮上的污物等。主浸水时，则采用浸水酶制剂皮威特 C 来加快浸水，同时提高水温至 28℃，并加入杀菌剂爱杀特 DA。加一些液碱来提高浴液的 pH 值至 10。

3）脱毛浸灰和剖层　为了克服黄牛皮的皱纹和松面，用氢硫化钠代替部分硫化钠以缓和皮的膨胀。在加氢硫化钠前，先加入浸灰助剂厄灰特 MB，它具有调节灰皮膨胀功能，从而解决牛面革的皱纹和松面，加速浸灰化料进入皮内，并增加皮革的面积得率。

浸灰先用小液比，使浸灰化料浓度大些，进入皮内作用



快些。同时由于水量少，碱的膨胀作用也小些，等脱毛并加入熟石灰后，再补充加水，使膨胀得以充分完成而又不至于猛烈。

浸灰完成后进行剖层，这样制成的全粒面革产品品质好，制造高档鞋面革一般采取剖灰皮操作。

4）脱灰、软化　脱灰分两次进行，使裸皮的 pH 值逐渐降低。小液比脱灰，可节约用水，而脱灰剂浓度大，加快脱灰作用，使背部皮与腹部皮的脱灰趋于一致，使皮整张身骨较均匀。软化与脱灰同浴，用胰酶制剂软化宝 OO，可以低温、长时间软化。软化宝 OO 是一种胰酶制剂，软化能力优良，作用缓和，完全疏松皮垢 。软化时间长一点可以使皮内外柔软度均匀一致，也不会使胶原纤维受损失以致成革空松甚至松面。这些措施可以得到粒面细致，革身柔软、丰满而有弹性的面革。

5）浸酸铬鞣　浸酸有助软作用，同时对残存的纤维间质、皮垢等充分除去，得以在鞣前准备操作中为制造软革作好保证。采用有机酸和无机酸结合浸酸，有机酸渗透快，保证浸酸快速浸透。铬鞣时碱化操作很重要，用碳酸氢钠进行碱化时，如稍有不慎，加得过快，就要使粒面粗糙，所以最好用自动碱化剂（铬美络基 FN），同时加入 Busan 30L，防止蓝皮发霉。FN 不仅可以安全提碱，还能提高铬鞣剂的吸收量。

6）中和　用碳酸氢钠来中和蓝皮中的自由酸，也很容易使革的粒面发粗，严重的还要产生松面。因此用两性中和复鞣剂山德坦 DSN 与乙酸钠结合，中和到浴液的 pH 值为 4.5，以利于随后的丙烯酸聚合物复鞣剂进入革内，并填充到粒面层空松的下部使粒面紧密，克服松面。山德坦 DSN 具有温和的鞣性，很好的中和及缓冲能力，能够保持粒面的平细，避免粒面因中和过度而松面。

7）复鞣染色　复鞣先采用丙烯酸聚合物复鞣剂 CAR-1 复鞣，使粒面紧实，革身丰满柔软；再用合成鞣剂巴斯丹 AN，氨基树脂鞣剂利鞣丹 D 和荆树皮栲胶复鞣。荆树皮栲胶进一步增强粒面的紧实性和革的丰满性，利鞣丹 D 填充腹肷部和疏松的部位，由于丙烯酸聚合物和栲胶填充的革对染料的亲和力有影响，而巴斯丹 AN 是两性复鞣剂，可以提高染料与革的亲合力，因此使革的颜色饱满。

染色在复鞣后不换浴，将染液由转鼓轴孔直接加到复鞣转鼓内。由于革经过复鞣后外层均带负电荷，阴离子染料容易进入革内，使革着色。

8）加脂　采用复合加脂剂 SE、结合性加脂剂 SCF 和硫酸化牛蹄油三种加脂剂。SE 加脂剂含有合成油、合成乳化剂和中性油等，渗透好有油润感。SCF 加脂剂能与铬形成牢固的配位键因而与革很好结合，不易迁移。硫酸化牛蹄油油润感好，填充性好，使革表面油润平滑。

9）干燥和整理　染色加脂后的湿革采用挤水伸展、真空干燥、挂晾干燥、回潮静置、振软、低温绷板等操作。通过伸展和真空干燥来平展革的皱纹，并使革面更平细。真空干燥到革含水分 35%左右，再挂晾干燥（30～50℃）到革干透，这样革的手感更好。

10）涂饰采用轻涂饰，保持全粒面鞋面革的自然清晰的粒纹。涂层很薄，要求膜的物性很好，才能满足皮革所需要的强度，特别是耐折强度、耐摩擦强度和崩裂高度。首先喷一次金属络合染料水，使涂层得到更高的明亮度和坚牢的色彩。底涂用高力超微树脂 AM 和高力树脂 IF 作成膜剂，树脂 AM 的颗粒小，渗透力强，遮盖力好；树脂 IF 的黏着力强，耐溶胀，手感舒适。两者都是丙烯酸树脂。顶涂则用硝化纤维乳液高力 EM 顶涂剂 SL，给予皮革以高光泽度，平滑的蜡感。

涂饰配方见表 7.2-1。

黄牛全粒面鞋面革工艺举例见表 7.2-1。

表 7.2-1　黄牛全粒面鞋面革工艺

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
1	组批	黄牛盐湿皮					
2	称重						作为浸水用材料依据
3	预浸水	水	200	22			浸水浸灰所用的转鼓其转速为 2～4 r/min
		玻隆 A	0.2		120	7.1	
4	主浸水	水	150	28			
		皮威特 C	0.4				
		玻隆 A	0.2				
		纯碱	0.9				
		爱杀特 DA	0.05		120	9.5～9.7	停 1 h，转 5 min，反复停、转，总浸水时间 16～18 h，检查皮切口为白色
5	去肉						
6	称重						作为浸灰用材料依据
7	浸灰	水	100	25～27			
		厄灰特 MB	1.5		30		
		玻隆 A	0.2				
		氢硫化钠（72%）	1.2		30		
		硫化钠（60%）	0.6		30		
		熟石灰	3			12.4	转 30 min，停 30 min，再转 30 min
		水	50	25～27	30		转 30 min，停 1 h，转 10 min。以后，每停 1 h，转 15 min 过夜。总浸灰时间 16 h，次日早上检查 pH 值 12.5



续表 7.2-1

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
8	水洗	水	300	27	30		
9	剖层						厚度 3.5～3.7 mm
10	称重						作为以下用料的依据
11	水洗	水	200	25	15		洗 2 次，每次换水
12	预脱灰	水	50	30			从预脱灰开始至铬鞣所用的转鼓其转速为 10～12 r/min
		玻隆 T	0.4				
		氯化铵	1.5		20		
13	流水洗	水		35	30		
14	脱灰软化	水	50	35			用酚酞检查裸皮
		氯化铵	1.5		40	8.5	切口为无色
		水	100	35			软化与脱灰同浴，只补充热水
		软化宝 OO	0.5		45	8.3	
15	水洗	水	200	22	15		水洗 2 次
16	浸酸	水	50	22			
		工业食盐	6		10		盐液浓度（6.0～6.5Bé）
		甲酸（85%）	0.6		20		
		硫酸（98%）	0.8		2 h	2.9～3.1	切口用溴甲酚绿检查为黄绿色全透
	铬鞣	铬鞣剂（26% Cr_2O_3，33% 碱度）		45	3 h		铬鞣与浸酸同浴
		铬美络基 FN	0.6		9 h	3.9	检查切口全部鞣透
		Busan 30L	0.08				要求：蓝湿革颜色正常，无色花，收缩温度≥95℃，浴液温度 40～45℃
17	搭马				48 h 以上		
18	挑选	粒面无伤残的蓝湿革					
19	挤水						
20	削匀						厚度：1.3～1.4 mm
21	称重						作为以下用材料依据
22	酸洗	水	200	40			
		甲酸（85%）	0.3				
		塔格列斯 AN 液	0.3		30	3.6～3.7	
23	中和	水	100	40			
		山德坦 DSN	2.5				
		乙酸钠	1.5		90	4.5	
24	复鞣染色	水	50				
		CAR-1 复鞣剂	3		40		
		巴斯丹 AN	3				
		荆树皮栲胶	4				
		利鞣丹 D	3		40		
		染料	1.5		45		
		水	100	50			
		甲酸（85%）	0.7		30	3.7	



续表 7.2-1

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
25	水洗	水	300	60	10		
26	乳液加脂	水	100	60			
		加脂剂 SE	3				
		加脂剂 SCF	2				
		硫酸化牛蹄油	2		60		
		甲酸（85%）	0.5		20	3.6	
27	水洗	水	300	20	20		
28	搭马						
29	挤水伸展						挤水伸展后革的水分含量为 50% ~ 55%
30	真空干燥			70	1.5		干至革的水分含量为 35%
31	挂晾干燥						坯革水分含量为 14% ~ 16%
32	回潮						
33	振软						
序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/s	压强/MPa	
34	喷染	优加素拉 150 染液	50				喷 1 次
		高力稀释剂 P	250				
		水	700				
35	底涂	立通颜料膏	100				喷 2 次
		立通蜡 A	50				
		水	430				
		氨液	3				
		高力超微树脂 AM	200				
		高力树脂 IF	100				
		优加素拉 150 染液	25				
		高力稀释剂 P	100				
36	熨平			80	2	5	熨平后再喷 1 次底涂
37	顶涂	高力 EM 顶涂剂 SL	100				喷 2 次
		高力稀释剂 A	200				
		优加素拉 150 染液	5				
38	熨平			80	0.5	5	
39	量尺						
40	入库						

2.1.2 黄牛软鞋面革

20 世纪 70 年代，在欧洲的皮革市场上风行软鞋面革，传统的、小牛皮面革手感的鞋面革已经过时。以后，软鞋面革逐渐成为美洲、亚洲的时尚产品，现在全世界生产的鞋面革多以软面革为主。国内生产的皮鞋也以软面革为多。对软面革的品质要求，除了符合上一节全粒面鞋面革的各项要求外，还要求革极柔软、无硬心，耐折牢度则要求能达到 10 万次而粒面膜不破损。

（1）主要技术措施

鞣前准备工段和铬鞣的工艺与全粒面革的一样，只是在浸酸或铬鞣时加入 0.5% ~ 1.0% 的耐电解质加脂剂。软鞋面革一般不用复灰，只有当加工极软的面革时采用（如制纳帕靴鞋革时，有的厂采用在剖灰皮后复灰）。

软革柔软的关键在于复鞣和乳液加脂工序。

1）复鞣　铬复鞣可以使革柔软又保留其弹性，提高耐折牢度。采用铬鞣剂和含铬合成鞣剂山德坦 CRH 联合进行铬复鞣，CRH 具有铬鞣和合成鞣剂复鞣的优点，使成革保持粒面平细，又提高了革的柔软和丰满性。

这个方案采用中和、复鞣、染色、同浴进行，简化了操作，节约了用水。山德坦 DSN 是中和复鞣剂与乙酸钠联合代替碳酸氢钠，提高了中和的质量。用改性栲胶和合成鞣剂联合进行复鞣，保证了成革的柔软、丰满。山德坦 GMB 是改性的黑儿茶类栲胶，保持革的粒面平滑，提高耐折牢度，填充革的腹肷部。塔格坦 GSN 是脲醛树脂，使皮革柔软，填充良好。山德坦 SGN 是酚醛合成鞣剂，填充性好，手感柔软，滑爽，兼有分散栲胶的性能。这几种复鞣剂进一步提

高成革的柔软和丰满性。最后在乳液加脂的后期还用了三聚氰胺树脂复鞣剂塔格坦 FGN，它可以选择性地填充革的空松部位，使整张革的厚度和紧实性都均匀一致，缩小了成革背部和腹部的部位差。

2）乳液加脂 软革加脂需要量大，同时采用多工序加脂，使皮革充分吸收油脂。浸酸用阳离子油卡塔列斯 L，中和复鞣用耐电解质加脂剂山德力士 WWL，它是脂肪酸的衍生物，耐光性极好，使皮革柔软、丰满、手感干爽。主加脂用山德力士 BUP、SPE 和 XO。BUP 是磺化磷酸化油，使皮革圆润、丰满、柔软有丝绸感。所以皮革在真空干燥时油脂不会迁移掉。SPE 是弱亚硫酸化动物油，耐电解质，也不迁移，并使皮柔软。XO 是硫酸化牛蹄油，填充性好，使皮革粒面柔韧，有油性、舒适。加脂剂的总用量为 17.5%，由于 WWL、BUP 和 XO 这三种加脂剂的有效成分只有 50%～60%，所以加脂剂的实际用量只有 11%，这就保证了成革的柔软。

软鞋面革的涂饰要求涂层极薄，使成革的真皮感强，保持细致平滑的粒面，同时也要提高皮革的耐用性。这就要求涂饰材料具有很好的物理性能，如耐摩擦、耐折、耐热、耐寒、耐水、耐溶剂等。为此，在底涂浆配方中选用美利欧打底 CL 和 BG 作为封底材料，使皮革保持原有的柔软度，革面平整，减少革的吸水性，手感平细。成膜剂选用美利欧树脂 A-820、A-776 和 A-933A 三种。A-820 是复合树脂，膜极柔软，填充性极强，遮盖力、黏着力很好。A-776 是丙烯酸树脂，膜也极软、有弹性，增进涂层与皮革间的黏着力。A-933A 的粒子很细，渗透能力很好，可以改善粒面的松面现象。用这三种树脂使底涂层有足够的黏着牢度而不会掉浆。同时遮盖粒面轻微的伤残，并改善粒面的松面。美利欧 P-4893 是高效渗透剂。

中涂选用美利欧 A-776、A-931、A-933A 三种树脂和美利欧 06-M-02、美利欧聚氨酯 67 两种聚氨酯作为成膜剂。A-931 是细分散的丙烯酸酯，膜中软、弹性好，耐溶剂，交联后耐湿擦性好。06-M-02 是水溶性聚氨酯，填充性很好，粒面滑爽。聚氨酯 67 是脂肪族聚氨酯，物理性能很好，耐溶剂。经过交联剂阿夸兰 AKU 交联后使涂层具有高度的物理性能。此外，加入美利欧顶涂 285 及蜡-180，因此改善涂层的熨平性柔韧性和耐热性。

光亮层采用美利欧两性光油 WO-496 和 N-254 两个硝化棉清漆作光亮剂，使皮革具有高光泽、高饱满度和自然的手感。耐摩擦性良好。再加入美利欧 OF-5203（有机聚硅氧烷）使皮革增加蜡状滑爽手感。

这个配方的着色剂选用尼欧桑颜料膏和苏普罗纽 HK 染料水，尼欧桑是含少量酪素的细分散颜料膏，能遮盖粒面伤残，保持天然的粒面纹路，并且有良好的耐光性和亮艳的色泽。苏普罗纽 HK 染料水是金属络合染料，它能与皮革纤维有良好的结合性能，赋予皮革鲜艳的色泽，并有很好的坚牢度。用这种染料水代替部分颜料膏，可使皮革的粒面纹路更清晰。

（2）黄牛全粒面软面革工艺

举例见表 7.2-2。从浸酸开始，浸水、浸灰、剖层、脱灰、软化等工序，参看表 7.2-1“1～15”。

表 7.2-2 黄牛全粒面软面革工艺

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
16	浸酸	水	60	23			
		氯化钠	8		10		
		甲酸（85%）	0.6				
		卡塔列斯 L	0.5		20		
		硫酸（98%） 塔格列斯 AN	0.8 0.2		2 h 20	2.9～3.1	切口用溴甲酚绿检查为黄绿色全透
	铬鞣	铬鞣剂（Cr_2O_3 26%，33% 碱度）	7				
		Busan 30L	0.08		3 h		检查切口应全部鞣透
		铬美络基 FN	0.6		9 h	3.8	要求：蓝湿革颜色正常，无色花，革的收缩温度≥95℃，浴液温度 40～45℃
17	搭马				至少 48 h		
18	挑选						
19	挤水						
20	削匀						厚度：1.3～1.4 mm
21	称重						
22	酸洗	水	300	40			
		塔格列斯 AN	0.3				
		甲酸	0.3		30		
23	铬复鞣	水	80	30			
		山德坦 CRH	2				
		铬鞣剂（Cr_2O_3 26%，碱度 40%）	3				
		碳酸氢钠	0.5		60	4.1	



续表 7.2-2

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
24	中和	水	50	25			
		山德坦 DSN	2.5				
		乙酸钠	1.5		90	4.8	
		山德力士 WWL	1		15		
	复鞣	山德坦 GMB	3				
		山德坦 SGN	4				
		塔格坦 GSN	2				
		德玛染料	*X*				
		德玛琴 GP	1				
		山德力士 WWL	2		90		
		水	100	50	5		
		甲酸	0.7		20	3.7	
25	水洗	水	300	60	5		
26	乳液加脂	水	80	60	5		
		山德力士 BUP	4				
		山德力士 SPE	8				
		山德力士 XO	2		60		
		塔格坦 FGN	3		30		
		甲酸	1.5		30	3.6	
27	水洗	水	300	20	20		
28	搭马				10 h		
29	挤水						挤水后革的水分含量为 50% ~ 55%
30	真空干燥			60	2		干燥至革的水分含量为 35%
31	挂晾干燥						干燥至革的水分含量为 14% ~ 16%
32	回潮						
33	振软						
34	真空干燥			60	30 s		使革坯平坦
序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/s	压强/MPa	备注
35	底涂	尼欧桑颜料膏	80				
		苏普罗纽 HK 染料水	15				
		美利欧打底 BG	40				
		美利欧打底 CL	50				
		美利欧树脂 A-820	150				
		美利欧树脂 A-776	60				
		美利欧树脂 A-933A	60				
		美利欧 P-4893	15				底涂：交叉喷一次
		水	150				
36	压毛孔			85	2	5	
37	中涂	尼欧桑颜料膏	80				
		苏普罗纽 HK 染料水	20				
		美利欧顶涂 285	70				
		美利欧蜡-180	30				
		美利欧 06-M-02	30				



续表 7.2-2

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/s	压强/MPa	备注
37	中涂	美利欧树脂 A-776	50				
		美利欧树脂 A-931	80				
		美利欧树脂 A-933A	80				
		美利欧聚氨酯 67	60				
		阿夸兰 AKU	1.5				中涂：交叉轻喷二次
		水	300				
38	光亮层	美利欧 WO-496	70				
		美利欧 N-254	30				
		苏普罗纽 HK 染料水	3				
		美利欧 OF-5203	8				光亮层：交叉喷一次
		乙酸丁酯	250				
39	熨平			110	1	2	
40	量尺						
41	交库						

对于一些纤维编织疏松的牛皮，如新疆牛皮、内蒙牛皮，或是从蓝湿革中挑选出来的疏松的革，可以用丙烯酸聚合物为主的复鞣剂组合来填充疏松的纤维编织，使粒面紧实，皮革身骨圆润，具有舒适柔软的手感，提高了软鞋面革的品质，把低级皮做成高档革。具体措施是先用以尿素合成的树脂鞣剂塔格坦 LSN、含铬合成鞣剂山德坦 CRH 和丙烯酸聚合物塔格坦 MC 三种复鞣剂一起进行复鞣，得到粒面细致紧实，革身柔软而有弹性的革坯。LSN 的特性是使粒面紧实细致，MC 是小分子的丙烯酸聚合物，能在酸性介质中填充粒面而不会沉淀。这两种复鞣剂都具有阴离子性质，使带正电荷的铬鞣革外层带负电荷，有利于后面带负电荷的复鞣剂进入革内复鞣。经过中和、水洗后，第二组复鞣剂再深入革内复鞣、填充。这组复鞣剂有塔格坦 LR、维纳坦 R7、塔格坦 FGN 和山德坦 VXN。LR 是分子量大的丙烯酸聚合物，可以高度填充而不会使革变硬。R7 和 FGN 都是有选择性填充的氨基树脂，使松软的腹肷部变得丰满、紧密。VXN 是代替型酚类合成鞣剂，收敛性中等，使粒面细致平滑。具有分散性，促进塔格坦 LR 和 FGN 以及维纳坦 R7 渗透入革内。

染色用套染。主染色用四分之三的染料，与复鞣剂加脂剂同浴进行。经过水洗后，再用四分之一的染料进行顶染。套染使染色深透，表面着色均匀、饱满、浓厚。

乳液加脂也是多工序加脂。浸酸铬鞣中加阳离子加脂剂。复鞣中和时加脂，山德力士 SEL 是耐电解质、耐光的合成加脂剂，有效成分 45%。复鞣染色中，用山德力士 WWL，最后主加脂用山德力士 SPE、WWL 和 TK51。SPE 和 WWL 在前面已介绍过，TK51 是卵磷脂，能使成革手感饱满、暖而滑。加脂剂总量 15%，由于 SEL、WWL、SPE 的有效成分只有 45%～60%，所以实际用量为 10%。

以松软革生产软鞋面革的鞣后湿操作工艺见表 7.2-3，蓝湿革工艺与鞋面革工艺一样（见表 7.2-1 “1～17”）。

表 7.2-3 软鞋面革鞣后湿操作工艺

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
		很松的黄牛蓝湿革（已剖层）					
1	削匀						厚度：1.4～1.6 mm
2	称重						作为以下用料依据
3	酸洗	水	300	40			
		塔格列斯 AN	0.3				
		甲酸	0.3		40	3.6	
4	复鞣	水	150	35			
		塔格坦 LSN	4		30		
		山德坦 CRH	4				
		山德力士 SEL	0.5		45		
		塔格坦 MC	3		30		
5	中和	山德坦 DSN	2.5				
		甲酸钠	1.5		60	4.7	
6	水洗	水	200	35	5		



续表 7.2-3

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
7	复鞣	水	150	35			
		塔格坦 LR	4				
		山德力士 WWL	2				
		染料	X				
		维纳坦 R7	2				
		山德坦 VXN	2				
		塔格坦 FGN	4		45		
8	乳液加脂	水	100	55	5		
		山德力士 SPE	6				
		山德力士 WWL	4				
		山德力士 TK51	2		45		
		甲酸	0.7		30		
9	水洗	水	300	50	10		
		水	250	50			
10	顶染	染料	X		20		
11	冷水洗	甲酸（85%）	0.3		20	3.6	
12	搭马						

干燥、整理和涂饰工艺与表 7.3-2 的“29～41”相同。

2.1.3 黄牛白色运动鞋面革

运动鞋是世界流行的一种高档皮鞋，畅销不衰。20 世纪 80 年代，福建、广东等沿海省份生产运动鞋的厂家崛起，运动鞋在国内逐渐流行，运动鞋面革的需求量也大增。国内很多鞋厂都生产世界闻名的运动鞋，运动鞋面革的品质也逐渐提高。

运动鞋面革的颜色有黑色、红色、蓝色等，而以白色为最多，白色革的加工技术难度也最大。

白色运动鞋面革的品质各大运动鞋厂都有一套标准，各有其特点，共同之处如下。

1）与全粒面软面革一样，要求粒面平细、紧实，粒面毛孔和纹路清晰可见。革身丰满、柔软，而有弹性。

2）革的理化指标也与牛全粒面鞋面革相同，只是耐折牢度要求在十万次以上而涂膜无裂纹，缝纫撕破强度达到 80 N/mm，粒面磨损值小于 100 mg。

3）耐光牢度　在氙光测试仪内光照 120 h 后，白度不变。

4）耐热牢度　将革放入恒温烘箱中（升温至 100℃，24 h 后），革不泛黄。

要求革有良好的耐水洗、耐溶剂、耐刮等性能。

其中，粒面磨损（taber abrasion）是检验皮革粒面紧实程度和涂层耐磨损的指标，按照 ASTM D.3884 的方法检验。

（1）主要技术措施

加工白色革要求生产场地非常干净、机器设备和工具也要清洁，不能有油污。生产用水也要保证不含铁质。有的工艺在复鞣加脂浴中加入少许氨羧配合剂（EDTA）以保证革中不含铁离子。

白色革仍然以铬鞣为宜，可以维持革的强度和弹性。铬鞣蓝湿革的工艺与上一节黄牛软面革的蓝湿革工艺一样，只是所用的渗透剂、脱脂剂、乳化剂和加脂剂都不能用阴离子的而要用非离子的，因为阴离子的表面活性剂要与革纤维结合，留在革中影响革的耐水性。在加工的后阶段所用的复鞣剂、加脂剂和涂饰剂也都要用能耐光、耐热、耐水的材料。

1）复鞣　蓝湿革颜色为淡蓝色，必须将其颜色变得更浅，使革坯干燥后接近白色。采用白色合成鞣剂巴斯丹 DLE 复鞣。DLE 的耐光性很好，也耐氧化，能鞣制出丰满柔软的皮革。对铬鞣革有很好的增白能力和遮盖能力。据前人的研究结果，用白色鞣剂复鞣时分次加比一次加入更好些。因此，先在中和时加入一部分 2% DLE，在复鞣时一次加入 6% DLE。

丙烯酸聚合物复鞣剂耐光性好，填充后革丰满柔软，也不影响铬鞣革的弹性。利鞣丹 RV 是分子中等大小的丙烯酸聚合物复鞣剂，用它复鞣不会像利鞣丹 RE 那样使粒面微微变粗。用 DLE 和 RV 复鞣使得粒面紧实并增进皮革的丰满、柔软和弹性，保证皮革的耐光性。

为了使革坯更白一些，在复鞣时可加入一些钛白粉作填充剂，应注意选用金红石型钛白粉。因为普通钛白粉不耐光，不耐热。只有金红石型钛白粉才高度耐光。立通颜料膏 N 是无酪素的颜料膏，遮盖力很好，坚牢度也很好（耐湿擦、耐光和耐迁移）。所以用立通白 N 颜料膏代替钛白粉作填充剂，使革坯更白一些。

中和用缓冲中和剂利的碱 P 和利鞣丹 S。这样可以大量减少碳酸氢钠用量。利鞣丹 S 是耐光的树脂鞣剂，具有缓和的中和作用，又能分散栲胶和合成鞣剂，促进巴斯丹 DLE 进入革内。

2）加脂剂选用利宝定油 CMG、FP、SN 和依玛甘 A，都是能耐光耐热的加脂剂。利宝定油 CMG 是亚硫酸化天然油，耐电解质。FP 是聚合加脂剂，可与革纤维结合，耐水洗。依玛甘 A 是氯磺化石蜡，也可与革纤维结合，耐水洗。这三种加脂剂配合，促进皮革的柔软，粒面平滑而紧实。

3）涂饰　要求涂层薄而又有很好的物性，特别是耐水洗，耐折牢度好，就要求选用优质材料。底涂层成膜剂选择 RA-2357、RA-2、RA-1709 和 RU-4385。RA-2357 是渗透性丙烯酸树脂乳液，粒子微细，膜中软，在水中不会溶胀，因此



抗水性好。它能促使涂饰浆渗透入革内，填充，使粒面紧实，改善涂层与皮革粒面的接着性。RA-2 是自交联的丙烯酸树脂乳液，膜中硬，在水中不溶胀，抗水性最好。耐湿擦和耐折牢度优良。RA-1709 也是自交联的丙烯酸树脂乳液，膜中软，弹性好，耐甲苯、耐水洗，耐冷裂达零下 20℃，耐干摔软性优异。RU-4385 是脂肪族聚氨酯，膜中软，耐溶剂，增进涂层的耐磨损和耐刮性，提高丙烯酸树脂的物性。

颜料膏选用 FP-5037HS 无酪素颜料膏，不含酪素耐光性好，耐湿擦也好。填料为 FI-1261 和 FI-1286 两种。FI-1261 是胶体填料，有良好的遮盖能力和消光性能。FI-1286 是阳离子蜡乳液，手感温暖、柔软、油感。PT-4235 是渗透剂，有助于浆料渗入革内。

光亮剂用 LS-143，是溶剂型醋酸纤维光油，含带蓝光的白色涂料，具有特优的遮盖力和耐光性。由于白色运动鞋不需要高光亮度，所以添加 XP-1655 无酪素消光剂和 SD-51784 消光剂。后者具有优异的抗紫外线性，给革以柔软、蜡质自然的手感。HM-401 是含硅手感剂，耐光性好，赋予涂层柔软、自然、平滑感，增进涂层的耐磨损和耐刮性。两种稀释剂 DL-2263 和 DL-2245 是用于稀释醋酸纤维光油，促进流平性。后者还能改进渗透性使顶涂层与底涂层的接着性更好。

（2）黄牛白色运动鞋面革鞣后湿操作和整理涂饰工艺举例见表 7.2-4。

表 7.2-4 白色运动鞋面革整理涂饰工艺

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
		黄牛蓝湿革（剖灰皮）					
1	挑选						
2	挤水						
3	削匀						削匀后厚度：1.6 mm
4	称重						作为以下用料依据
5	酸洗	水	200	40			
		草酸（1:10）	0.2		20		
		优沙邦 S（1:3）	0.2				
6	中和	水	100	35			
		利的碱 P	1.5		10		
		利宝定加脂剂 CMG	3		30		
		巴斯丹 DLE	2				
		利鞣丹 S	2		30		
		碳酸氢钠	0.5		60	4.3	
7	水洗	水	200	35	10		
8	复鞣	水	50	40			
		利鞣丹 RV	3				
		立通白 N（1:3）	1		30		
		巴斯丹 DLE	6		30		
9	乳液加脂	利宝定加脂剂 FP	6				
		利宝定加脂剂 SN	3				
		依玛甘 A	1				
		立通白 N（1:3）	1		60		
		水	100	50	20		
		甲酸（85%，1:10）	1.2		2×10+30	3.5	甲酸溶液分 2 次加，中间间隔 10 min，第 2 次加完转 30 min 停鼓，倒去废液
10	水洗	水	200	20	20		
11	搭马						过夜
12	挤水平展						
13	真空干燥			70	2		
14	挂晾干燥						
15	回潮						
16	振软						
17	真空干燥			60	30 s		



续表 7.2-4

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/s	压强/MPa	备注
18	底涂	水	250				
		PT-4235	50				
		RA-2357	100				
		RA-2	50				
		RA-1709	200				
		RU-4385	100				
		FP-5037HS	150				
		FI-1261	75				
		FI-1286	25				底涂：湿喷一次
19	压毛孔			85	2	5	压毛孔后再喷二至三次底涂浆
20	光亮层	DL-2263	200				
		LS-143	100				
		XP-1655	20				
		SD-51784	50				
		HM-401	5				
		DL-2245	40				光亮层：湿喷一次
21	振软						
22	熨平			70	0.5	5	
23	量尺						
24	交库						

2.2 牦牛鞋面革

牦牛皮的组织结构与黄牛皮相似，其粒面比黄牛皮的粒面稍细致，适合作鞋面革。其纤维编织较黄牛皮疏松，粒面层和网状层交界处毛根多，纤维密度低，更容易松面。此外牦牛皮颈皱和腹纹大，部位差较大，粒面伤残多，在加工时要着重克服这些缺点。根据国家"七五"攻关项目"牦牛皮制造轻革的研究"课题组的研究，将科研成果介绍如下。

1）原料皮及组批　原料皮应尽可能采用盐腌皮，挑选品质好的皮，按皮的板别、路分、大小、厚薄等严格组批。同时剪去皮上的大毛，以防止在加工中毛团打结，损伤粒面。

2）浸水　牦牛皮的臀背部纤维编织最紧密，颈肩部次之，腹部最松。皮的厚度以颈肩部最厚，腹部最薄。因而浸水时，腹部回软最快，颈肩部最慢。所以浸水也应采取快速浸水，使颈肩部与腹部的差距缩短。否则等到颈肩部回软时，腹部浸水已过度而松面，我们采用浸水酶制剂和纯碱来缩短浸水时间。

3）脱毛浸灰　牦牛皮的毛密而长，它的工业利用价值很高，宝贵的绒毛烂掉很可惜，还要增加废水中的耗氧量。所以脱毛用涂灰碱脱毛法。推毛后，带灰碱裸皮被扔进转鼓后先用浸灰助剂 F 和脱脂剂处理。再加入 1% 的硫化钠和 3% 的熟石灰进行浸灰。浸灰助剂 F 具有缓冲灰皮的膨胀功能，以免灰皮过度膨胀，同时可以均匀地松散牛皮颈肩部的纤维结构，打开颈肩部的皱纹。

皮被涂上脱毛糊后，虽然脱毛糊含有高浓度的硫化钠，但是脱毛浆中的水很少，所以牦牛皮膨胀作用不剧烈。当把推去毛的裸皮投进浸灰液中时，裸皮的肉面带着的灰浆和浸灰液中的氢氧离子就会使裸皮膨胀。如果浸灰液中加有浸灰助剂 F，它可以使浸灰液中的氢氧离子逐渐释发出来与皮胶原纤维作用，使裸皮不会剧烈膨胀，从而控制了松面的产生。同时氢氧离子深入进入到皮纤维同包围着胶原原纤维的硫酸肤质蛋白多糖反应，使后者分解，从原纤维上脱落而进入到浸灰液中，使胶原原纤维得以充分松散。

牦牛皮在浸灰后剖层为宜，可以减少蓝湿革的龟纹，并提高后继工序在制品的品质。

4）脱脂　牦牛皮的油脂含量比黄牛皮的高，因此在准备操作中采用多次脱脂，分别在浸灰和软化工序中加入脱脂剂 DEG 进行脱脂。

5）脱灰软化　脱灰前应充分水洗。采用大液比温水，闭鼓水洗三次，使裸皮中的未结合碱液充分洗出，降低裸皮膨胀度。脱灰软化时使裸皮 pH 值逐渐下降，防止松面。裸皮中的灰要尽量脱尽，否则会影响软化、浸酸铬鞣不均匀，蓝湿革容易裂面。软化与脱灰同浴，仍采用低温、长时间缓和的软化。

6）鞣制　牦牛皮纤维编织较黄牛皮疏松，鞣制以铬鞣为主，结合铬锆铝多核配合物鞣剂为辅，可以较好地解决松面问题。锆鞣剂填充作用较好，与铝鞣剂结合可使革粒面更加紧实、平细。KRI-C 是国产 Cr-Zr-Al 多金属鞣剂，有自动提碱的功能，在主鞣时用 2%，在复鞣时用 3%，可以降低成革的松面率。

7）复鞣　先在中和前用丙烯酸聚合物复鞣剂 CAR-2 和 KRI-C 复鞣。CAR-2 是分子量较低的丙烯酸聚合物，渗透性较好。用中和剂调节革的 pH 值至 4 左右，可以与铬鞣革结合，在粒面层填充，同时也帮助了 KRI-C 的结合，起到粒面紧实的作用。第二次复鞣用 CAR-1 和荆树皮栲胶的填充，使牦牛皮丰满紧实，巴斯丹 AN 有助于分散栲胶，促进染料的结合，利鞣丹 D 选择性填充腹肷部，减少革的部位差，增



加出裁率。最后用填充树脂 SCC 进行湿填充，进一步解决革的松软和松面。

8）加脂　分四次加脂。铬鞣时加阳离子加脂剂使铬鞣剂分布均匀。中和时加艾斯卡丹 GLS，GLS 耐电解质，渗透性好，有匀染作用。复鞣时添加加脂剂 CNS，它是复合加脂剂，耐盐，给革以蜡感和丝光感，加脂效果好。主加脂用结合型加脂剂 SCF 和加脂剂 L-3，后者是氯磺化鱼油和合成油的复配物，加脂效果优良。通过这几种加脂剂的配伍，使得牦牛革加脂均匀，柔软、丰满而有弹性，手感也好。

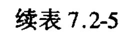
9）整理和涂饰　牦牛革的干燥和机械整理也很重要，为了使成革柔软，粒面平整，不致引起松面，要严格控制干燥和机械整理时革的水分含量。采用两次真空干燥，中间用伸展机展开皱纹，使革平整。

涂饰采用自交联丙烯酸树脂乳液 BT-872 和 BT-873，这种树脂耐水、耐溶剂，BT-872 膜软，BT-873 膜中硬，物性很好。CA-1 改性酪素与革面黏结力强，耐溶剂，干湿擦坚牢度好。手感平滑光亮、柔软，具有天然皮革的外观。蜡乳液 WG-A 软硬度适中，防止涂层粘板，有较强的丝光感及滑爽感。

牦牛软鞋面革的工艺举例见表 7.2-5。

表 7.2-5　牦牛软鞋面革工艺

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
1	组批	牦牛盐湿皮					
2	称重						作为浸水用料依据
3	预浸水	水	250	25			
		润湿剂 JFC	0.2		2 h		
4	水洗	流水			15		
5	浸水	水	200	25			
		皮威特 C	0.3				倾斜转鼓，转速 4 r/min
		爱杀特 DA	0.05				
		纯碱	0.5		2 h	9.5	停 1 h，转 5 min，如此反复停转结合，总浸水时间 14 ~ 16 h。检查皮切口为白色无黄心
6	去肉						
7	涂灰碱	硫化钠（60%）	40 ~ 50 g/L		16 ~ 18 h		涂肉面，堆置 16 ~ 18 h 后推去毛
		石灰浆	20 ~ 24°Bé				
8	推毛						
9	浸灰	水	200	25			
		浸灰助剂 F	0.5				
		脱脂剂 DEG	0.5		30		
		硫化钠（60%）	1.0				
		熟石灰	3		12 ~ 16 h		转 30 min，停 30 min，反复 4 次，过夜（停 1 h，转 5 min）次晨转 20 min
10	水洗		300	20	30		
11	去肉						
12	剖层						粒面层厚度 3.5 ~ 3.7 mm
13	称重						作为以下工序用料依据
14	水洗	水	300	30	20		洗 3 次
15	脱灰	水	100	30			开始用转速为 10 ~ 12 r/min 的转鼓
		硫酸铵	1.5		30		
		硫酸铵	1.5		40	8.5	检查裸皮切口，用酚酞为无色
	软化	水	100	37			软化与脱灰同浴，只补加热水
		软化宝 OO	0.5				
		脱脂剂 DEG	0.5		60	8.3	
16	水洗	水	300	22	20		洗 2 次
17	浸酸	水	80	22			
		工业氯化钠	7		10		
		甲酸（85%）（1:10）	0.6		10		
		硫酸（98%）（1:10）	0.8		50		


续表 7.2-5

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
17	铬鞣	阳离子加脂剂	1		15		
		铬鞣剂（$Cr_2O_3$26%，碱度 33%）	6		60		
		KRI-C 鞣剂	2		60		
		利的碱 MO	2		2 h		
		水	50	50	2 h	3.8～4.0	停鼓过夜，次日转 30 min。检查，蓝湿革颜色正常，无色花，革的收缩温度≥95℃
18	搭马				48 h		
19	挑选						
20	挤水						
21	削匀						削匀后厚度 1.4～1.6 mm
22	称重						作为以下工序的用料依据
23	酸洗	水	200	40			
		乙酸（99%）（1:10）	0.3				
		渗透剂 JFC	0.2		60		
24	复鞣	水	100	40			
		甲酸钠	1.5				
		碳酸氢钠（1:10）	0.3		45	4.3	
		CAR-2 复鞣剂	3		30		
		甲酸（85%）（1:10）	0.4		15	3.8	
		KRI-C 鞣剂	3		60		
		碳酸氢钠（1:10）	0.4		2 h	4.0	
25	水洗	水	200	40	10		
26	中和	水	100	40			
		甲酸钠	1				
		单宁精 PAK-N	2				
		碳酸氢钠（1:10）	0.3		60		
		艾斯卡丹 GLS	1		20	4.6～4.8	
27	水洗	水	300	40	10		
28	复鞣染色	水	100	40			
		CAR-1	3		30		
		染料	X				
		巴斯丹 AN	3				
		荆树皮栲胶	4				
		利鞣丹 D	3		90		
		加脂剂 CNS	2		20	3.7	
		甲酸（85%）（1:10）	1		15		
29	水洗	水	300	60	10		
30	乳液加脂	水	100	60			
		加脂剂 SCF	3				
		加脂剂 L-3	3		60		
		甲酸（85%）（1:10）	1		2×10+30	3.6	分两次加入，每次加后转 10 min，最后加完再转 30 min



续表 7.2-5

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
31	填充	水	100	30			
		填充树脂 SCC	3				
		渗透剂 JFC	0.2		30		
32	水洗	水	300	20	20		
33	搭马						
34	挤水伸展						
35	真空干燥			75	2		革含水量 40% ~ 45%
36	伸展						
37	真空干燥			75	1		革含水量 30% ~ 35%
38	挂晾干燥						革含水量 14% ~ 16%
39	回潮						
40	振软						
41	绷板干燥						
序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/s	压强/MPa	备注
42	净面						
43	底涂	高细度颜料膏	100				
		BT-872	90				
		BT-873	40				
		CA-1	40				
		水	150				底涂：喷 2 次
44	压毛孔			80	1	15	
45	中涂	高细度颜料膏	100				
		WG-A	25				
		BT-872	60				
		BT-873	80				
		CA-1	60				
		水	250				中涂：喷 2 次
46	光亮层	高力 EM 顶涂剂 SL	100				
		高力稀释剂 A	200				
		优加豪拉 150 染液	5				光亮：喷 2 次
47	熨平			80			通过式熨平机
48	量尺						
49	入库						

3 家具用牛革

用于制作家具（如沙发、椅子等的坐垫、靠背套）的皮革。通常选用张幅大的皮制作，如黄牛皮、水牛皮等，猪皮适于制作椅垫、靠背套等。根据表面状态的不同，家具用革可分为正面和绒面两类。正面家具用革又分全粒面、压花摔纹、修饰面等品种。

家具用革要求革身柔软、丰满、张幅大、延伸性小，耐曲挠性好，有一定的抗张强度、耐撕裂强度和耐磨损(Taber 指数)。涂层应耐光、耐老化及具有一定的热性能和耐干湿擦牢度。

家具用革起初完全是植鞣革，革硬挺、延伸性小。现在，则完全用铬鞣革，要求革薄而柔软，强度好，延伸性小。20 世纪 90 年代初家具用革在国际市场上销售急剧上升，其产量仅次于鞋面革居皮革产量的第二位。

黄牛沙发革是家具用革的品种，具有粒面细致、平滑、手感柔软、丰满、舒适。要求整张革厚薄均匀，手感一致，无明显部位差；涂饰层耐光、耐磨损，耐干湿擦，以及物理性能好。沙发革的厚度一般为 1.0 ~ 1.2 mm，有特殊要求的客户也有要 0.9 ~ 1.1 mm 或 1.5 mm 以上的。

3.1 全粒面沙发革

工艺要点如下。

1）原料皮　全粒面沙发革要求挑选张幅大、厚薄较均



匀，皮板细致肥壮的黄牛皮如鲁西、南阳、秦川等地牛皮。

2）沙发革的浸水、浸灰与黄牛鞋面革蓝湿革工艺差不多，只是由于沙发革比鞋面革更软一些，所以在浸灰剖层后加一道复灰工序。脱灰用脱钙灵 ASB 代替氯化铵。脱钙灵 ASB 是酸性盐类中的一种缓冲盐，脱灰作用缓和，能防止脱灰浴的 pH 值下降至 5。当 pH 值低于 5 时，裸皮里的皮垢和剩余的毛根都会被固定在皮上，使皮变硬。所以用脱钙灵 ASB 脱灰，效果更好。软化时，软化宝 OO 的用量大些，软化时间也长一点。浸酸也比鞋面革浸酸大些。加强软化和浸酸都是为了使沙发革更柔软。

3）中和时采用甲酸钠和二羧酸盐等能深入渗透的中和剂，或是有缓冲性质的、鞣性温和的合成鞣剂。中和前后水洗，也是很重要的。因为流水洗（特别是硬水）会使粒面发粗。

4）复鞣　由于沙发革干燥和整理时采用湿绷板干燥，减小皮革的延伸性，再摔软使皮革纤维分散柔软。所以复鞣程度不宜过重。可以采用铬鞣剂和非收敛性的合成鞣剂，例如巴斯丹 AN、丹宁精 OS 等。也可以采用戊二醛和丙烯酸聚合物复鞣剂。这个方案选用戊二醛在中和前复鞣，使粒面细致，不会变粗糙。戊二醛（利鞣丹 GT-50）使革柔软，耐汗、耐洗。再用丙烯酸聚合物（利鞣丹 RV）复鞣，RV 的分子少一点，可填充松软部位。

5）乳液加脂　沙发革用的加脂剂比软鞋面革要多些，同时要求加脂剂耐光、耐热、渗透好。选用利宝定加脂剂 PSE、CMG、SLW 和 SOL 四种加脂剂。利宝定油 PSE 耐电解质，耐光，渗透性好，所以在浸酸和中和中加入。利宝定油 CMG 是低雾化值和高坚牢度的加脂剂，使皮革非常柔软。利宝定油 SLW 是耐光的合成加脂剂，渗透性也好。利宝定油 SOL 可以使皮革粒面紧实，手感丰满，坚牢度高，染色性好。这一加脂剂组合可以提高革的抗张强度和撕裂强度。

6）染色　沙发革要求染透，所以采取两次染色。第一次在复鞣后，染料易于渗透、上色。第二次在加脂后进行套染，这样既保证了皮革全部染透，也使得皮革表面颜色饱满、鲜艳。

7）整理和涂饰　沙发革的干燥一般采用湿绷板。真空干燥时间短，但是革身扁薄、偏硬。绷板干燥，使革的延伸力小，粒面细致、革身平整，但革仍较硬，所以要摔软，使革柔软。

涂饰要求保持牛皮的自然外观，采用轻涂饰，涂层薄，耐光，物理性能（坚牢度，耐磨损）好。因此要选择优良的涂饰材料，本方案采用斯塔尔公司的配方和材料。

阳离子涂饰系统的材料对于铬鞣革有较好的键合力。所有产品的特点是微粒细，也比阴离子的同类产品柔软，因而有良好的渗透性和黏着力，可以使皮革的粒面细致，成膜极薄而自然。因此底涂采用阳离子系统涂饰，兼有封底的作用。RU-17-702 是水溶性阳离子聚氨酯分散液，促使革特别柔软，粒面纹路细致而均匀。RU-3904 也是脂肪族聚氨酯分散液，膜坚韧而有弹性，可提高涂层的耐磨损和耐刮性。RA-17-750 是阳离子丙烯酸共聚物乳液，给予皮革以非常自然的外观和手感。FI-17-701 是阳离子蜡乳液，改进填充性和遮盖性。XR-2519 是反应性脂肪族聚氨酯溶液含有游离的异氰酸盐，可以将 RU-17-702、RU-3904 和 RA-17-750 三种树脂交联，提高涂层的耐湿擦性。所有这些产品都是脂肪族聚氨酯和丙烯酸树脂，所以涂层的紫外线坚牢度极好。

中涂树脂为 RC-7479，是水溶性综合树脂——改良的丙烯酸共聚物乳液，它的耐曲挠性特优，离板性也优良。WT-6690 是水性消光丙烯酸/脂肪族聚氨酯分散液，具有优良的遮盖性和填充性，提高涂层的耐磨损和耐刮性。集丙烯酸树脂和聚氨酯两种成膜剂的优点。PP-19-200 是水溶性高物性涂料分散液，超微细涂料能遮饰粒面伤残，保持粒面天然细致纹路，也有良好的耐湿擦和耐光性。FI-50 是水溶性蜡乳液，防止粘板，填充性优良，赋予皮革柔软、蜡感、自然的手感。

顶涂仍用水性聚氨酯顶涂剂，使涂层具有所有优良的物性。WT-2586 是水性高光顶涂剂，用于高性能涂饰的聚氨酯水分散液。WT-2585 是水性消光顶涂剂。这两种顶涂剂配合使用，都是脂肪族聚氨酯，具有优良的耐曲挠性，特优的加速抗老化性和耐磨性，很好的抗汗性。经过 XR-2519 交联剂交联后，更提高了膜的物理性能而成为高性能的涂饰剂。再加上水溶性硅乳液手感剂 HM-183，能给予皮革以柔软自然平滑的手感。

黄牛全粒面沙发革工艺举例见表 7.2-6。

表 7.2-6　黄牛全粒面沙发革工艺举例

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
1	组批	黄牛盐湿皮					挑选国产质地好的盐湿皮
2	称重						作为浸水用材料依据
3	预浸水	水	200	25			
		玻隆 A	0.2		120	7.1	
4	主浸水	水	150	28			
		皮威特 C	0.4				
		玻隆 A	0.2				
		碳酸钠	0.9				
		爱杀特 DA	0.05		120		停 1 h，转 5 min，如此反复停转，总浸水时间 16 ~ 18 h。检查皮切口为白色。浸水液 pH 值为 9.5 ~ 9.7
5	去肉						
6	称重						作为浸灰用材料依据

续表 7.2-6

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	备注
7	浸灰	水	100	25			
		厄灰特 EF	0.9		30		
		玻隆 A	0.2				
		氢硫化钠（72%）	0.6				
		硫化钠（60%）	0.6		30		
		熟石灰	3.5		30		停 30 min，再转 30 min
		水	60	27			
		厄滑 GM3034	0.2		30		停 50 min，再转 10 min，如此反复停、转，总浸灰时间 16 h。检查灰皮膨胀是否适度。浸灰液 pH 值为 12.2～12.5
8	水洗	水	200	26	15		厄滑 GM3034 的作用，是转鼓转动时防止灰皮被擦伤和粒面被磨损
9	水洗	水	200	26			
		玻隆 LB	0.3		20		
10	去肉						厚度：2.0～2.3 mm
11	剖层						
12	称重						作为以下工序用料依据
13	复灰	水	200	25			
		熟石灰	1				
		玻隆 A	0.2		20		停 60 min，转 5 min，如此反复停转，总复灰时间 10～14 h
14	水洗	水	200	30	20		
15	脱灰	水	30	30			
	软化	脱钙灵 ASB（脱灰剂）	1.2				
		玻隆 T（脱脂剂）	0.5		15		
		脱钙灵 ASB	1		30	8.5	检查切口，酚酞无色
		水	100	35			软化与脱灰同浴，增加热水
		软化宝 OO	1		2 h	8.3	软化后液温 33～35℃
16	水洗	水	200	22	15		
17	浸酸	水	50	22			
	铬鞣	工业氯化钠	6		10		6.0～6.5°Bé
		利宝定油 PSE	1		20		
		甲酸（85%）（1:10）	0.5		20		
		硫酸（98%）（1:10）	0.7		90	2.7～2.9	检查切口，用溴甲酚绿检查为黄色，全透
		铬鞣剂（Cr_2O_3 26%，碱度 33%）	6				
		爱杀特 1A	0.15		2 h		
		铬美络基 FN	0.6		9 h	3.8～4.0	检查切口，全部鞣透。要求：蓝湿革颜色正常，无色花。收缩温度≥95℃，铬鞣浴液温度 40～42℃
18	水洗	水	200	25	15		
19	搭马				>48 h		
20	挑选	粒面无伤残的蓝湿革					
21	挤水						
22	削匀						削匀后厚度 1.1～1.2 mm

续表 7.2-6

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	备注
23	称重						作为以下工序用料依据
24	酸洗	水	200	35			
		甲酸（85%）（1:10）	0.24		15		
25	中和	水	100	35			
		甲酸（85%）（1:10）	0.24		5		
		利鞣丹 GT-50（1:3）	1.5		60		
		甲酸钠	1.5		10		
		水苏打（1:20）	1		30		分三次加，每次间隔 10 min
		利宝定油 PSE	2		60	5.5	
26	水洗	水	200	40	10		
27	复鞣	水	100	40			
	染色	利鞣丹 RV	3		20		
		利宝定油 CMG	3		30		
		染料	*X*				
		甲酸（85%）（1:10）	0.5		30		
28	水洗	水	300	60	10		
29	乳液加脂	水	100	60			
		利宝定油 SLW	3				
		利宝定油 CMG	3				
		利宝定油 SOL	3		60		
		甲酸（85%）（1:10）	0.5		30		分两次加，每次间隔 10 min
30	水洗	水	300	50	20		
31	顶染	水	250	50			
		染料	*X*		20		
		甲酸（85%）（1:10）	0.5		20	3.6	
32	水洗	水	300	20	20		
33	搭马				过夜		
34	平展						
35	湿绷板干燥			45～50			干燥至革坯含水量为 14%～16%
36	回潮						控制革坯含水量为 25%
37	振软						
38	摔软						转鼓干燥摔软 8 h 以上
39	绷板干燥						轻绷板，使革坯平整
序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/s	压强/MPa	备注
40	底涂	水	600				
		FI-17-701 填料	100				
		RU-17-702 PU 树脂	100				
		RA-17-750 丙烯酸树脂	50				
		RU-3904 脂肪族 PU	100				
		XR-2519 交联剂	50				底涂：喷一次



续表 7.2-6

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/s	压强/MPa	备注
41	中涂	水	200				
		RC-7479 综合树脂	300				
		WT-6690 脂肪族 PU	130				
		FI-50 蜡类填料	50				中涂：喷一次
		PP-19-200 超微细涂料	120				
42	熨平						滚筒通过式熨平机熨平，再喷三次中涂浆
43	顶涂	水	450				
		XR-2519 交联剂	50				
		WT-2586 高光水性 PU	250				
		WT-2585 消光水性 PU	250				
		HM-183 手感剂	10				顶涂：喷一次
44	摔软						
45	喷手感	HM-51-760 手感剂	20				
		HM-183 手感剂	15				手感层：轻喷一次
		FI-1285 填充剂	15				
46	量尺						
47	入库						

3.2 修面沙发革

粒面有伤残的牛皮可以加工成修面沙发革。修面革的蓝湿革工艺与全粒面革的一样。黄牛蓝湿革挑选出的有伤残的革进行加工沙发革时，整理和涂饰工序要采用磨革和压花，所以复鞣和整饰方面与全粒面沙发革的工艺有着不同。

以黄牛蓝湿革加工成牛修面沙发革的工艺流程如下：黄牛蓝湿革→削匀→称重→酸洗→复鞣→中和→复鞣→染色→乳液加脂→水洗→搭马→平展→湿绷板干燥→回潮→摔软→绷板→磨革→除尘→补伤→熨平→磨革→涂底层→涂中层→压花纹→涂顶层→摔软→轻绷板→涂光亮层→量尺→成品革

1）复鞣　先用含铬合成鞣剂坦令斯高 HN 液和蛋白复鞣剂塞拉索 MI 复鞣。坦令斯高 HN 兼有铬鞣剂和温和的合成鞣剂的复鞣性能，使革非常柔软。也有匀染和分散加脂剂的作用。蛋白复鞣剂 MI 的填充性能很好，使革丰满，改善磨革性能。接着同浴用中和复鞣剂中和，同时还加了革润宝 UFB/W 加脂剂。中和水洗后再用丙烯酸聚合物和栲胶填充。百革宝 PGN 的填充性好，同时保持了粒面的紧实性和外观。塞拉坦 RL 是含植鞣剂的合成鞣剂，与坚木栲胶一起增进了革的丰满性，有助于磨革和压花。

2）乳液加脂　采取多次加脂以保证加脂剂分布均匀，吸收好。采用革润宝 UFB/M、革瑞宝 MK 和革瑞宝 MB 三种加脂剂。革润宝 UFB/M 是以天然油和合成油制备的复合加脂剂，耐电解质。革瑞宝 MK 也是天然油和合成油制备的复合加脂剂，是 TFL 公司专门为家具革研制的加脂剂。革瑞宝 MB 是以卵磷脂为主成分的加脂剂，两性离子。这三种加脂剂都具有耐光性。

3）整理涂饰　粒面伤残的牛革要用磨革机磨去粒面，然后对伤残深的部分用补伤膏进行辊涂补伤，静置，再熨平、磨面，轻轻磨去面上树脂。然后涂饰。

补伤剂是用 Filler Stucco 补伤膏加入少许颜料膏和蛋白黏合剂 Diabind 1434 充分搅拌而成，具体配方见表 7.2-7 序号 17。Filler Stucco 的填充性优异，干燥快，磨革性好，且具有优良的压花成形性及摔软性能。用辊涂机将补伤剂逆向辊涂施于革坯的粒面，涂一次，静置 6h 以上，待补伤剂干。

底涂层选用 Roda Base TAM 和 Roda Cryl 101。前者是水性复合底涂树脂，成膜柔软、丰满、自然，遮盖性能优异。后者是丙烯酸树脂乳液，粒子极细，黏着力很好，适于修面革底涂。

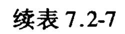
中涂层则用 Roda Base TAM 和 Roda Cryl 155。155 是丙烯酸树脂乳液。成膜柔软有弹性，填充性和遮盖性均良好、耐光，加入交联剂后，涂层的物理性能极好。Roda Wax M 是蜡乳液，防粘板，改善流动性。Roda Link A60 是聚氮丙啶交联剂。

顶涂层用 Dektane W 1814 是消光的聚氨酯分散液，经过 Roda Link A60 交联后膜的物理性能极好。Deafeel Microsil 是涂饰用颜料膏。Roda cor A1 是粒子十分细小，分散极佳的透明颜料乳液，具有良好的遮盖性和耐湿擦性。

黄牛修面沙发革工艺举例见表 7.2-7。

表 7.2-7　黄牛修面沙发革工艺举例

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
		粒面伤残的黄牛蓝湿革					
1	挤水						
2	削匀						削匀厚度：1.2 mm
3	称重						作为以下用料依据


续表 7.2-7

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	备注
4	酸洗	水	150	35			
		甲酸（85%）（1:10）	0.2				
		玻隆 A	0.2		20	3.2	
5	复鞣	水	100	35			
		坦令斯高 HN 液	3				
		塞拉索 MI	2				
		革润宝 UFB/M	2		60		
	中和	塞拉索 NG	1				
		甲酸钠	1				
		小苏打	1		40	4.8	
6	复鞣	水	150	35			
		百革宝 PGN	1		20		
		小苏打	1.5		40		
		碳酸氢铵	2				
		塞拉坦 RL	4				
		坚木栲胶	1		30		
		革瑞宝 MK	8				
		革润宝 UFB/W	2		2 h	6.6	
		甲酸（85%）	0.5		30		
7	染色	水	50	40			
		氨水	0.2				
		塞拉索 MI	1		30		
		染料	X				
	乳液加脂	革瑞宝 MB	2		40		
		水	100	60			
		甲酸（85%）	1		20	3.8	
		革瑞宝 MB	0.3		20		
		甲酸（85%）	0.5			3.6	
8	水洗	水	300	20	20		
9	搭马						静置过夜
10	平展						
11	湿绷板干燥						干燥至革坯含水量为 14%～16%
12	回潮						控制革坯含水量为 25%
13	摔软						转鼓干燥摔软 8 h 以上
14	绷板干燥						
15	磨革						220#～240# 砂纸磨粒面
16	除尘						

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/s	压强/MPa	备注
17	补伤	颜料膏	5				
		初伤膏	500				辊涂补伤：逆向辊涂一次，静置过夜
		水	300				
		Deabind 1434	130				



续表 7.2-7

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/s	压强/MPa	备注
18	熨平						滚筒通过式熨平机
19	磨革						400# ~600# 砂纸磨面
20	除尘						
21	底涂 I	Roda cor A1	150				
		Roda Base TAM	800				底涂 I：顺向辊涂一次（5 g/ft²）
		Roda Cryl 101	50				
	底涂 II	Roda cor A1	150				底涂 II：顺向辊涂一次（5 g/ft²）
		Roda Base TAM	800				
22	中涂	Roda cor A1	100				
		Roda Base TAM	400				
		水	200				
		Roda Wax M	50				
		Roda Cryl 155	200				中涂：喷两次
		Roda Link A60	5				
23	压花			95	3	9	
24	顶涂	Dektane W 1814	200				
		水	200				
		Deafeel Microsil	10				顶涂：顺向辊涂一次（3 g/ft²）
		Roda Link A60	8				转鼓干燥摔软 6 h
25	摔软						轻绷板，干燥后再辊涂一次顶涂浆
26	绷板干燥						
27	量尺						
28	成品						

4　牛二层贴膜革（移膜革）

二层 PU 贴膜革主要的品种有干法 PU 贴膜和湿法贴膜两大类，由于二层的干法贴膜革较大程度地保留了皮坯的手感，可以生产出手感圆润丰满柔软的产品，同时干法贴膜的遮盖性好，离型纸的花纹风格多样，物理性能好，产品利用率高，因此广受市场的欢迎，市场占有量较大，广泛用于运动鞋、旅游鞋、包袋类，甚至普通鞋靴。二层湿法贴膜革由于其湿式发泡层的透水汽性良好，手感更近于真皮，经涂饰后有较高的价值，多用于定形包袋、休闲包袋、皮带。近年亦有用于鞋的生产，但其涂层的要求较高，市场也较难以接受其品质，故以目前的产品状况来看，湿法皮在做鞋方面可能不会有太大的发展。总的情况来看，近年干法和湿法的二层产品仍将会有较强的市场竞争力。

4.1　皮坯加工

从制革厂或皮革市场购回的牛二层蓝湿革，不能直接用来作为贴膜的皮坯。必须经过复鞣、加脂、干燥、整理成皮坯后才能进行贴膜。皮坯加工的流程为：

牛二层蓝湿革→组批→挤水→剖层→削匀→修边称重→中和→复鞣、染色乳液加脂→水洗→搭马→真空干燥→挂晾干燥→振软→磨革、除尘→修边量革→皮坯入库

1）组批。将二层蓝湿革的牛头割下，与全正背蓝湿革分开加工。全正背蓝湿革经再次轻修边肷后，根据厚度、张幅、刀伤情况以及纤维的细致度，确定用于适合的品种。全后背蓝湿革依张幅大小、皮型、刀伤情况、血筋等指标分选成各自适合的品种，大的类别分为软袋和硬袋。硬袋的分检标准为：张幅在 18 ~ 22 平方英尺左右，皮型整齐有厚度保障，无刀伤、无肉膜，基本无血筋。软袋标准为：超大张幅或张幅在 12 ~ 18 平方英尺间，厚度一般，少量血筋和局部肉膜可以接受，四个以下的开口刀伤；质量稍差，可以作 B 级软袋；再次者打入牛头。

2）硬袋类皮坯加工工艺如表 7.2-8 所示。

表 7.2-8　硬袋类皮坯加工工艺

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	备注
1	组批	牛二层蓝湿革				
2	挤水					挤到坯革含水量为 50% ~60%
3	剖层					

续表 7.2-8

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	备注
4	削匀					
5	修边称重					作为以下工序材料用量的依据
6	中和	水	200	40		
		脱脂剂	0.5			
		甲酸	0.3		30	
	铬复鞣	铬粉	2~3		50	
		甲酸钠	1.0			
		小苏打	0.2		30	
		水	150	40		
		甲酸钠	1.5		10	
		小苏打	1.0		50	排水，水洗 5 min
7	复鞣	水	150	40		
		丙烯酸复鞣剂	6.0			
		三聚氰胺树脂	3.0		50	
8	染色	氨水	0.8~1			
		黑染料 BLACK HB	0.5~1			
		酸性粒子元青	2.0		50	
9	乳液加脂	丰满型加脂剂	4~5			
		合成加脂剂	4~5			
		防霉剂	0.1		50	
		甲酸	1.0		30	
		醋酸乙烯树脂复鞣剂	2.5		30	
		甲酸	0.8		20~30	排水
10	水洗	水	300	20	20	
11	搭马				过夜	
12	真空干燥			90	2~3	真空压 65~70 mm Hg；硬袋：3 min，坯革含水量为 30%~35%
13	挂晾干燥					干透
14	回潮					
15	振软					4~6 级
16	磨革					软袋：磨里和磨面各一次，砂纸 280# 或 320#
17	除尘					
18	修边					
19	量革					
20	入库					

3）软袋类皮坯加工工艺如表 7.2-9 所示。

表 7.2-9　软袋类皮坯加工工艺

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	备注
1	组批	牛二层蓝湿革				
2	挤水					挤到坯革含水量为 50%~60%
3	剖层					
4	削匀					



续表 7.2-9

序号	工序	材料	用量/份	温度/℃	时间/min	备注
5	修边称重					作为以下工序材料用量的依据
6	中和	水	200	40		
		脱脂剂	0.5			
		甲酸	0.2		30 40	
	铬复鞣	铬粉	2~4			
		甲酸钠	2.0			
		小苏打	0.8		40	排水，稍洗
7	复鞣	水	150	40		
		丙烯酸复鞣剂	4.0		30	
		合成加脂剂	2.0		20	
8	染色	小苏打	1~1.5		45	用甲基红检查，切口全透，呈黄色
		黑染料 BLACK HB	*X*			
		酸性粒子元青	*X*		40	
9	乳液加脂	丰满型加脂剂	7~8			
		合成加脂剂	7~8			
		防霉剂	0.1		50	
		甲酸	1.0		30	
		软的聚氨酯树脂鞣剂	2.0		20	
		甲酸	0.5~0.8		20	排水
10	水洗	水	300	20	20	
11	搭马					过夜
12	真空干燥			90	2~3	真空压 65~70 mm Hg；软袋：2 min，坯革含水量为 30%~35%
13	挂晾干燥					干透
14	回潮					
15	振软					4~6级
16	磨革					软袋：磨里和磨面各一次，砂纸 280# 或 320#
17	除尘					
18	修边					
19	量革					
20	入库					

4.2 干法 PU 贴膜革

干法贴膜是在离型纸上先做好聚氨酯树脂涂饰层的膜，然后再将其转移贴到处理好的二层皮坯上。涂饰剂可用油性（溶剂性）涂饰系统或水性涂饰系统。考虑到环保的要求，水性涂饰系统应是长远发展和普及的方向，目前已有少数厂家在小量生产或酝酿生产。但鉴于油性涂饰系统的相对成熟，生产出来的产品物性较好，所以目前生产仍以此为主。

4.2.1 膜的制作

干法移膜实质是在离型纸上先做好涂饰层的膜，然后再将其转移贴合到皮坯上。涂饰膜的形成原理与传统的涂饰层并无区别，只是生产的程序是先做出面层，再做中层、底层，最后上黏合剂与皮坯进行贴合。但实际操作中并非每一层都必须要。

工艺流程：展离型纸→涂保护层→涂油性聚氨酯→涂发泡料→干燥→涂黏合料→覆膜（贴合）→熟化→剥离→成品革。

1）展离型纸　宽 1.5 m。

2）涂保护层　即涂光亮层（或叫表面处理层）。用刀在离型纸上刮涂上第一次料（即保护层）。该层在具备硅质材料保护层的离型纸上基本上起到面层的作用，同时又是光亮层；但在没有硅质材料保护层的离型纸上，该层还起到利于剥离的作用。使用材料及配比为：水性聚氨酯光亮剂（PU-1020）100 份，增稠剂 3~8 份，水 5 份。

3）涂油性聚氨酯　用涂料刀在离型纸上刮涂上面料（涂面层），该层对于伤残的遮盖以及成品其他物性的提高有



着极其重要的意义，并且对于增加成品的色彩多样性起到决定作用。使用材料及配比为：油性聚氨酯树脂 100 份，聚氨酯色粉 15 份，二甲基甲酰胺 40～50 份，丁酮 20～30 份。

4）涂发泡料　油性聚氨酯干式发泡层（涂中层）。该层对于提高成品的耐使用性能意义较大，也可较大程度地提高遮盖力。使用材料及配比为：油性发泡树酯 100 份，发泡剂 8～15 份，增塑剂 15～25 份，交联剂 2 份。

5）干燥　干燥温度 100℃，通过速度 6～10 m/min。

6）涂黏合料　即落底料（底层）。其作用主要是使涂层和皮坯牢固地黏合在一起，使用材料配比为：新宇 UB-8065 100 份，丁酮 30 份，新宇 AC-525 3 份，新宇 CL－502 16 份。离型纸上的膜制备完成，即可与处理后的皮坯进行贴膜（覆膜）。

4.2.2　皮坯处理

由于从仓库中取出的皮坯并非质量均一，也不可能在各方面都达到了直接贴膜的要求，同时也为了满足成品革的某些特别的要求，所以在上干法移膜线进行贴合之前，需要对皮坯进行一定的处理，以达到下一工序生产的质量要求和保证成品的一致性。

工艺流程：皮坯→分检选皮→补伤→喷填→干燥→辊填油性填充→干燥→磨革→再分检、粗修边→压砂纹板→贴前分检。

工艺操作如下。

1）分检选皮　分选出适合的皮坯，充分考虑到成品的要求，按照手感、绒头、皮型、均一性等指标，初步挑选出准备投入生产的皮坯。

2）补伤　用补伤剂点补皮面的血筋、开口伤等。

3）喷填　使用水性填充树脂进行喷填，并加重局部粗松部位的处理。喷填配方为：水 550 份，填充树脂 FGR 300 份，渗透剂 S 150 份。手工喷填。

4）干燥　50℃通过式隧道干燥，2 m/min。

5）辊填油性填充　在辊涂机上以溶剂性聚氨酯进行填充，一方面解决表面纤维的粗松不平，另一方面增强贴合后的剥离强度。配方为：油性 PU 树脂 8530 100 份，二甲基甲酰胺（DMF）100 份，甲苯 300 份。

6）干燥　50℃通过式隧道干燥，2 m/min。

7）磨革：以 280# 砂纸磨面。

8）再分检、粗修边。

9）压砂纹板：目的是将皮坯压平整，易于贴合。温度 90℃，压力 10 MPa，时间 3 s。

10）贴前分检：对皮坯的最后质量把关，再次检测有无松的情况。检测完，即可进行覆膜。

4.2.3　覆膜、熟化、剥离、量革、成品

1）覆膜（贴合）：将平整的皮坯在无应力的状态下，贴在落好底料的膜上，轻轻刮平。

2）熟化：陈放约 1 小时。

3）剥离：将革从离型纸上剥下来。

4）成品革：从离型纸上剥下来的革，量革，入成品库。

4.3　湿法贴膜革

4.3.1　湿法贴膜革原理

湿法聚氨酯发泡的原理是将溶剂性聚氨酯、溶剂二甲基甲酰胺（DMF）、填充物木质粉、色浆、助剂等配制好的浆料均匀地辊涂在皮坯上，通过水与 DMF 的交换，将聚氨酯固化下来，从而形成多孔的薄膜，即湿式聚氨酯发泡层。

4.3.2　湿法贴膜革工艺

（1）皮坯的再处理

由前工序交过来的皮坯还要经过一定的处理，才能上湿法线进行湿法发泡。根据皮坯的情况以及湿法的要求，一般地，皮坯还需要下列工序的处理。干填充，配方为：水 500 份，填充树脂 350 份，渗透剂 150 份。采用水性的丙烯酸或聚氨酯填充树脂进行填充，在该工序的处理中应当注意渗透剂的选择和用量，如有不当，可能会带来湿法发泡层的接着不良问题。静置陈放⟶真空 90℃/60 mm Hg/4 s⟶磨革除尘⟶油性填充（辊涂接着层），油性 PU 树脂 8530 100 份，DMF 100 份，甲苯 300 份）⟶压平板 70℃/90 MPa/3 s⟶上湿法线湿法发泡。

（2）湿法浆料（发泡料）的配制

湿式发泡的用料包括溶剂性聚氨酯、DMF、木质粉、色浆、表面活性剂（S-80、OT-70）。配方：溶剂性聚氨酯 100 份、DMF50～60 份、木质粉 20～35 份、色浆 2～5 份、S-80　1～2 份、OT-70　1～2 份。配制方法：向料桶中先加入 DMF，加木质粉充分搅拌均匀；加入聚氨酯树脂和助剂，充分搅拌均匀；加入色浆（色膏）充分搅拌均匀；密封陈放冷却二十四小时以上；用抽真空系统抽去配制好浆料中的空气，脱去当中的气泡。脱泡好的浆料可以上线进行生产。

（3）涂膜、成膜（固化）

使用辊涂机将配制好的聚氨酯树脂浆料均匀地涂于二层坯革的表面，然后通过雾化室，首先在水雾中进行表面的初步固化，这一过程是较为温和的，之所以采用足够细的水雾，也是为了避免水与 DMF 的交换过于剧烈，从而造成湿法层的不均匀、不细腻。再通过淋水区，进行整个湿式发泡层的初步固化，交换掉较大部分的 DMF；而后进入水池中浸泡四十五分钟左右，以使 DMF 充分释放出来，湿式发泡层充分固化，此时湿式发泡的过程已经完成，制品依习惯和其实际状态，称为湿法皮坯。湿法皮坯经真空挂晾干燥后，振软，轻磨或不磨，可以进入涂饰线进行涂饰、辊涂或喷涂，甚至去贴膜均可。

在此，湿式发泡生产中，有几个因素是要注意的。

1）辊涂机的精度和均匀性，必须保证整张皮坯的上料厚度基本一致，不可漏辊亦不可局部过厚，由此可造成聚氨酯成膜的质量问题。

2）雾化区要有足够的水量，足够细的水雾，只有如此才能保证湿法皮坯表面的光洁细致，色泽均一。

3）水温，以 25～30℃为宜。由于 DMF 的交换受到温度的影响，温度太高，DMF 交换太快，可能会造成大的泡孔，使聚氨酯膜变形，严重影响产品的质量；温度太低，交换慢，成膜会细致，但 DMF 不易全部交换出来，后期会造成膜的溶化变形。

4）配方中助剂的用量、DMF 的用量，更是影响成膜性能的较大因素。一般地，由资料及经验可知，DMF 用量大则泡孔会较大，用量小则泡孔细小成膜坚实。OT-70 影响泡孔扁平，偏下，用量大将影响接着力。S-80 有利于湿法层表面的细致，泡孔瘦长偏上。

（4）湿法革坯的整饰

干燥、振软、轻磨、涂饰、成品革。

编写：张　扬（四川大学）
杜昌路（广东南海皮厂二分厂）



第3章　猪　皮　革

中国猪皮革的年产量近亿张，占全国皮革总产量的50%。猪皮革及其制品，特别是猪皮革服装是中国的主要出口轻工产品，这就形成了中国皮革工业的一大特色。

1　原料皮

1.1　观感质量

猪皮观感质量的好坏，主要取决于猪种和屠宰开剥收购季节。一般而言，引入猪种的皮，张幅大，皮板厚薄较均匀，部位差较小，毛孔较小，粒面较细；杂交品种猪的皮，皮板较薄，皱折浅而少，粒面较细致；地方品种猪的皮，皮板厚，部位差较大，皱折深而多，毛孔大，粒面粗燥，类型不同，品质相差较大。华北型猪种的皮，张幅大，皮板厚重，毛较粗，毛孔大，粒面粗，部位差大；华南型猪种的皮，皮板厚薄较均匀，部位差较小，毛孔小，粒面较细致；华中型猪种的皮，皮板厚薄较均匀，部位差较小，毛孔小，粒面较细致。其中金华猪皮的品质最好；江海型猪种的皮，小型种接近华中型猪皮，但较华中型猪皮品质稍差，大型种接近华北型猪皮，但比华北型猪皮品质好一些；西南型猪种的皮属上等猪皮，品质接近华中型猪皮；高原型猪种的皮，品质较差，皮板厚，部位差大，鬃毛长而粗，毛孔大，粒面粗燥。

由于中国地域广阔，南北气候、环境、饲养条件差异较大，猪皮品质因产地不同而有较大差别。总体而言，按地区分布，南方猪皮优于北方猪皮；同一地区，平原猪皮优于山区猪皮，圈养猪皮优于放养猪皮，白毛猪皮优于黑毛猪皮，杂交猪皮优于本种猪皮。在中国，中原、东北、西北等地区由于气候寒冷，猪的生长期长，猪皮毛黑、皮厚、面粗、肥纹多而深、面积大、部位差大；华中地区，四川，江浙等长江沿岸地区气候温和，猪生长期短，猪皮的质量好。四川省不仅生猪存栏数居全国首位，而且率先开展推广猪种改良工作，瘦肉型良种猪皮皮张厚薄均匀，皮张细嫩，无肥纹，部位差小，如成华、长白、长成猪的皮是全国生产高档猪轻革，特别是服装革的理想原料。

1.2　组织结构特征

猪种不同，猪皮的微观组织结构亦有差异，但其基本的组织结构具有共同的特征。

1）脂肪组织发达、油脂含量高　猪皮的脂肪组织相当发达。皮下脂肪多以脂肪锥的形式嵌入皮内，并以颈部和腹部为多，另外还有大量的脂腺。猪皮的脂肪含量高达皮重的15%～30%。

2）部位差大　猪皮的部位差表现在两个方面：一是各部位的厚度差别十分明显，臀部和腹部的厚度差一般为4:1～5:1，有的甚至高达6.5:1；二是胶原纤维束粗壮，臀部纤维编织紧密，呈十字形相交编织，纤维粗而直，延伸性小；腹部胶原纤维呈波浪形编织，纤维编织疏松，延伸性大。

3）毛孔粗大，粒面粗燥　猪皮的针毛一般多以3根为一组呈品字形排列，而且穿透整个真皮层；绒毛呈不规则的点状排列。针毛在皮面的出口处呈喇叭形，称“毛孔”，颈部的毛孔特别粗大，这就形成了猪皮的粒面粗燥，颈部的粒面就特别粗燥。

4）弹性纤维多而发达　猪皮中弹性纤维的含量一般要比牛、羊皮多，约为皮重的2.1%，呈树枝状分布于整个真皮层，靠近粒面的皮下部位较多，中间则稀少；猪皮的弹性纤维粗状，腹部和颈部多、密而较粗，臀部的弹性纤维则细小。

5）肌肉组织比较发达　猪皮真皮中的肌肉组织比较发达，每根真毛都有多股竖毛肌，且在3根1组的旁边两根针毛的毛囊下部，有一种把3根针毛联结起来的竖毛肌。颈部的竖毛肌和束毛肌较粗大，也较多，腹部次之，臀部较细较少。

2　猪皮革工艺

2.1　技术关键

高档猪皮革以仿羊或称绵羊型正面服装革和反绒服装革为代表。正面类产品要求粒面平滑细致，粒纹清晰，厚薄均匀，身骨柔软、丰满、有弹性，服装革具有类似绵羊皮的手感；绒面类产品还要求绒毛细致、均匀、丝光感强、色泽鲜艳、饱满、均匀，充分体现服装革的轻、薄、软、泡的真皮特点。但是，猪皮具有脂肪多、粒面粗、部位差大、胶原纤维束粗壮并互相交织紧密的组织结构特征，恰恰构成了制造高档猪皮革的技术障碍。采用先进而合理的工艺技术解决猪皮的组织结构给皮革带来的质量缺陷就是生产猪轻革，特别是猪软革的技术关键。

2.1.1　脱脂

猪皮是多脂皮，皮内脂肪的存在影响加工过程中化学药剂的渗透、结合及胶原纤维的分散和分离；在铬鞣或铬复鞣时，易在粒面产生铬皂；大大降低坯革粒面对染料的亲和力，容易产生色差、色花；降低涂层的黏着牢度，易引起涂层脱落和老化；皮内脂肪氧化易使成革和皮革制品变硬和牢度降低而断裂，所以，在猪皮革的制造过程中务必除净皮内脂肪。常用以下方法。

（1）加强机械去油脂

机械去肉主要是除去皮下脂肪，一般是在盐湿皮投产前和浸水后采用“四刀法”将皮下脂肪彻底全部去净，完全破坏了毛囊下的脂肪锥，露出清洁的“油窝”。

（2）分步化学脱脂

1）在浸水工序使用较好脱脂作用的浸水酶，如Rohm公司的Erhazym C，印度Unipon公司的Unipell M4。

2）浸水后两次化学脱脂。

第1次化学脱脂使用纯碱，如液比2～3.5，温度36～38℃，纯碱2%～3.5%、渗透剂JFC 0.1%～0.5%，转45～60 min。流水洗30～40 min，水温32～34℃。

第2次化学脱脂使用脱脂剂，如液比2～3.5，温度36～38℃，脱脂剂1%，转60 min。流水洗30～40 min，水温32～34℃。

3）在脱灰碱工序脱脂。列举以下3种方法。

① 在脱灰碱前进行：水洗后，调好液比、水温，加入适量脱脂剂，转动30 min，用32～34℃温水洗后，再进行脱灰碱。

② 与脱灰碱同时进行，在脱灰碱液中适当加入平平加。

③ 在脱灰碱后进行：在脱灰碱后用渗透剂JFC和脱脂剂脱脂，转动30～40 min。

4）软化后脱脂　普遍认为软化后脱脂比在脱灰碱前、中、后脱脂效果更好。工艺条件是与软化工序同浴进行，即在软化浴中加入平平加0.1%～0.5%，合成乳化剂0.1%～



0.5%，时间 40～60 min。

5）在浸酸、复鞣工序脱脂　在浸酸液中和在复鞣前的回软或复鞣液中加入适当的平平加，也有较好的脱脂作用。

2.1.2　缩小部位差

猪皮的臀部与腹部的厚度和胶原纤维的粗细、编织紧密度的差异很大，要得到厚薄均匀、丰满弹性比较一致的成革，必须加强臀部和脊背线的局部处理。具体方法如下。

1）剖臀部　原料皮剖臀部、灰碱皮剖臀部，先将最厚的臀部不适合于制革的部分剖去，并将有用部分臀部的厚度比正身部位的厚度剖薄 0.1 mm。

2）削臀部　用宽工作面削匀机整张按要求厚度削匀后，用窄工作面（45 cm）削匀机削臀部，既将臀部削得更薄一些（如 0.1 mm），又松散了臀部纤维。

3）臀部局部处理　一般是用飞轮铲软机或立式拉软机对坯革的臀部进行局部铲软或拉软。

4）臀部涂酶或涂灰碱，或两者并用。

臀部涂酶：一般是在浸灰碱前进行。如 1398 蛋白酶（5 万单位）0.2%～0.3%、胰酶（25 倍）0.2%～0.1%、米糠 0.5%、硫酸铵 0.2%，调成糊状涂于臀部和脊背线，在 25～32℃的条件下堆置 24～36 h。

臀部涂灰碱：一般是在碱皮剖层后，用硫化钠 60～100 g/L、石灰浆浓度大于 20°Bé 的灰碱糊涂于臀部，在室温下堆 24 h。

5）复鞣、填充。在复鞣、填充时用具有选择填充的复鞣剂、填充剂增强腹边的紧实性。

6）在坯革的臀部涂或喷加脂剂乳液。

2.1.3　提高丰满、弹性和柔软度

在整个猪皮制革的湿加工各工序中都贯穿着提高成革的丰满、弹性和柔软度，以及整张手感的均匀性。重点工序的技术措施如下。

1）浸灰碱　浸灰碱的方法较多，一般认为小液比滚碱，再补加水和石灰比传统的大液比滚灰碱的效果好。

工艺条件：水 30%～50%，温度 22～24℃，硫化钠（100%）0.6%～1.3%、液体烧碱（30%）0.3%、渗透剂 JFC 0.1%～0.5%、浸灰助剂 0.5%～1.0%，转 40～120 min，水（22～24℃）200%～250%、石灰膏 8%～15%，可适当补加少量硫化钠，转 60～120 min。

操作：按规定调好液比、水温后，加入硫化钠和液体烧研，同时加入 JFC，转动至规定时间后检查脱毛情况良好，补加常温水，并加入石灰膏，转至规定时间后，停鼓过夜，次日每小时转 2 次，每次 15 min，共 6 次，总时间 16～24 h。

采用此方法，裸皮膨胀均匀，无肿胀和膨胀不足的现象，比传统的灰碱法节约硫化钠 40%～50%。

2）复灰　是制造高档猪轻革必不可少的工序。工艺条件：水 250%～300%，温度 18～22℃、石灰膏 8%～15%、浸灰助剂 0.5%、转动 2～4 h，以后每 1 h 转 10～15 min，共 5～6 次后，停鼓过夜，次晨转动 30 min，总时间 16～18 h。

3）软化　传统使用单一的胰酶软化，一般是在 37～38℃的条件下，用量大，时间短，主要是希望既要达到软化效果，又要防止烂皮。但是，这种效果还是不十分理想。较新的方法如下。

① 混合酶低温、长时间软化，如胰酶 + 1398 蛋白酶，在 32℃，时间 4～6 h。

② 使用其他酶，如 Oropon OO 是活力更低的胰酶，可软化过夜。

以上两种软化方法对提高服装革的柔软度效果明显。

4）浸酸　有大浸酸、小浸酸、中度浸酸，过夜、不过夜等不同的工艺条件和方法。多数常采用有机酸和无机酸混合中度浸酸，在较为缓和的条件下水解胶原纤维，进一步分散和分离纤维，改善成革的丰满、弹性。工艺条件：水 100%，温度 18～22℃，硫酸（98%）1.2%～1.3%、甲酸 0.5%～0.8%，转动 3～4 h，停鼓过夜，总时间 12～16 h。在浸酸工序中，有的加入酸性酶，起进一步软化的作用。

5）铬鞣　鞣制通常采用铬鞣，当今较为流行的是选用高吸收粉状铬鞣剂或自碱化蒙囿粉状铬鞣剂；有的还在铬鞣前期先加入 0.5%～1% 的阳离子加脂剂，起油预鞣的作用。这些方法既可提高皮纤维对三价铬的结合，提高成革的丰满、弹性，还可降低铬鞣废液中三价铬的含量，如高吸收铬鞣剂，在铬鞣废液中三氧化二铬的含量可由传统的 3 g/L 降到1 g/L 以下，有利于污水处理和排放。

6）复鞣　被称为现代制革工业的“点金术”，在高档猪皮革的工艺技术中同样有着不可或缺的地位。在现代复鞣中无论是国产还是进口材料，都有许多品种可供选择，以较好的国产复鞣剂为例，有 Cr-Al-Zr 多金属络合鞣剂、苯乙烯-马来酸酐类的 KS-1、DLT-14、PR-1 复鞣剂，戊二醛，改性戊二醛，三聚氰胺 3N-B 树脂，丙烯酸 CAR、ART 复鞣剂，WLT 合成鞣剂、PAT 多官能基助复鞣剂等。

在复鞣过程中，往往单独使用一种复鞣剂不如组合使用，或与铬鞣剂组合使用的效果好。以上述复鞣中组合复鞣的工艺条件例举如下。

① 铬-戊二醛复鞣猪服装革　水 120%～150%，温度 35～40℃，高吸收铬粉 8%～12%，转动 120 min，戊二醛 1%～3%，转动 60 min，停鼓过夜。

② KS-1 铬复鞣猪服装革　水 120%～150%，温度30～35℃，KS-1　3%～4%，转动 120 min，铬粉（自碱化）4%～6%，转 3～4 h，停鼓过夜，次晨转 30 min。

7）加脂　高档猪轻革通常采用多种加脂剂组合加脂，提高成革柔软度。防水、耐水洗服装革要用防水、耐水洗加脂剂。

8）整理　对高档猪轻革是十分重要的，特别是干燥和机械助软要根据不同的品种实施不同的工艺条件。如猪服装革多采用自然挂晾干燥，机械局部处理臀部，坯革摔软和涂饰过程中（或成革）摔软的工艺措施。

绒面服装革常采用以削代磨或湿磨革新技术代替传统的干磨革技术。尤其是蓝湿革削匀后湿磨革是当今生产绒面服装革行之有效的新技术。

9）涂饰　对高档服装革，涂饰剂既要黏着牢固，又要尽可能不渗透或少渗透人皮层，不改变坯革的柔软度；涂层软而抗摔软、耐干湿擦，有的还要求耐溶剂、耐水。如 Piel-color 公司的 2350-RE 丙烯酸树脂，中软、耐 100℃水、耐溶剂、耐刮、不黄变；4555-AA 手感性蜡，可在底层浆、中层浆、面层浆中以较大的比例存在（以颜料膏为基准，可加人 50%～100%），而不影响涂层的黏着牢度，并大大改善涂层和成革的手感，是涂饰绵羊型猪服装革的好材料。

补伤是现代涂饰新技术，常用的国产补伤材料如 XG-461、XG-463、HY-99A，可用于点补、揩补或加入底浆中喷涂，有较好的补伤效果。

2.1.4　剖层

猪轻革的剖层方法有 4 种，各有优缺点，可根据不同的生产条件和工艺平衡等因素作不同的选择。

1）剖灰碱皮　剖层是在裸皮浸灰碱或复灰后。优点是头层革质量好；成革面积得率大；节省以后工序的材料；皮渣皮边可以回收充分利用。缺点是剖层精度不够，剖层皮厚薄不均匀；铬鞣后削匀的废革多；二层革得率低；二层绒面革绒毛长；工人劳动强度大。

2）剖蓝皮　在铬鞣后，经挤水伸展后剖层。这种方法有较多的工厂采用。优点是适合鞣前工序不分品种统一加工，适应大批量生产；剖层精度较高；二层革便于加工，特



别是作绒面革，绒毛比剖灰碱皮的质量好；工人劳动强度较小。缺点是头层革质量不如剖灰碱皮的好；铬鞣皮边和废渣较多，大约占蓝湿皮的1/3；精密剖层机和挤水伸展机的设备投资较大。

3）剖硝皮　在脱灰碱后，用10%左右的芒硝对裸皮脱水经挤水伸展或摔锯末后剖层。优点是头层革质量好；得革率大；废皮边和皮渣便于回收利用。缺点是设备投资大；硝皮不耐储存；芒硝在冬天易结晶，容易片伤皮；芒硝对建筑物有腐蚀作用。

4）剖白湿皮　白湿皮是在复灰之后进行水洗，在适当的pH值条件下用铝、锆、钛、醛、含硅化合物（硅酸铝钠$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 27H_2O$）和合成鞣剂等鞣制。常用方法有两种：以廉价的铝鞣剂为主，辅之以合成鞣剂和醛类，如浸酸pH值为2.8～3.0过夜，次日加硫酸铝15%、盐2%、柠檬酸1%，鞣透后提碱，pH值为4～4.2，鞣后挤水伸展或摔锯末后剖层；另一种方法类似剖硝皮，其不同的是在脱灰之后用硫酸钠脱水，再用甲醛鞣制后剖层。剖白湿皮的优点与剖硝皮相同，但克服了芒硝易结晶的缺点。

2.1.5 削匀

猪轻革的削匀方法有削蓝皮、削硝皮、削浸酸皮、削白湿皮等。

削蓝皮，成革的均匀度好；削硝皮、削酸皮、削白湿皮，头层革的质量比削蓝皮的好，但芒硝在冬天易结晶，酸皮对削匀机送料辊有腐蚀作用。

2.1.6 缩小毛孔

高档猪轻革，特别是绵羊型正面服装革的生产，十分注意缩小毛孔，提高粒面平细度，其工艺措施除提高丰满、弹性和柔软度的工艺措施外，铝鞣剂、锆鞣剂、脲环鞣剂有较好的效果。如羟甲脲环鞣剂初鞣—染色加脂—蛋白脲环鞣剂填充—铬、锆、铝鞣剂复鞣猪软革，毛孔显著收缩，得革率高。另外，在整饰上可采用热伸展、抛光、补伤、轻磨面、阳离子涂饰等技术。

2.2 正面服装革

2.2.1 绵羊型

绵羊型猪正面服装革是高档产品，要求粒面平细、自然清晰，革身丰满、柔软、弹性好，具有类似绵羊服装革的风格。

（1）工艺流程

组批→去肉→修边→称重→水洗→浸水→脱脂→水洗→拔毛→转盐→臀部涂酶→水洗→浸灰碱→复灰→水洗→称重→水洗→脱灰→浸硝→挤水→摔锯末→剖层→臀部削匀→水洗→回软→软化→水洗→浸酸→去酸→铬鞣→搭马→酸洗→复鞣→水洗→中和→水洗→染色加脂→水洗→搭马→挂晾干燥→铲软→回潮→摔软→修边→补伤→压花→补残→揩浆→轻绷板→压花→喷浆→喷光亮→喷手感→人工拉伸→热熨伸

（2）主要工艺条件

1）组批　根据猪皮的路别、性别、大小、厚薄分别组批。组批后去肉、水洗、修边、称重。

2）浸水　水300%，温度20～25℃，转1 h，停1 h，转1 h，检查裸皮充水恢复到鲜皮状态，控水。

3）脱脂　水250%，38～40℃，平平加1%，渗透剂JFC 0.5%，转30 min，控水。

4）转盐　下工序涂酶后放置时间长，在30多摄氏度的条件下，皮易变质，成革易松面。在脱脂完毕后加入中性盐5%～7%，转20 min。

5）拔毛　在拔毛机上进行。

6）臀部涂酶　1398蛋白酶0.25%、胰酶0.15%、硫酸铵0.25%、渗透剂JFC 0.15%、麦麸1%，用35℃水调成糊状，均匀涂在裸皮的后臀部，夏季放置20～24 h，冬季放置30～35 h，室内温度35℃最佳。终点为手摸涂酶堆置后裸皮的后臀部柔软，无硬心，pH值7.2～8.2。

7）浸灰碱　水50%，温度18～22℃，硫化钠3.5%，转1 h（转鼓转速3 r/min），检查毛全部溶化，补加水（18～22℃）150%，石灰膏6%，渗透剂JFC 0.5%，转1 h，停1 h，转30 min，停1 h，转10 min，停1 h，转10 min，总浸灰碱时间9～10 h，检查裸皮膨胀程度。

先小液比滚碱脱毛，再补水加石灰浸灰碱的方法，裸皮膨胀均匀、柔软、无浸灰碱不足和过度的现象。浸灰碱后通常还要复浸一天新灰。复灰后流水洗。

8）称重　作为以下工序用料依据。

9）脱灰　脱灰前先闷洗和流洗相结合，pH值9～9.5。

脱灰，水100%，温度30～35℃，渗透剂JFC 0.3%，氯化铵3%，氨水0.4%，转1 h，全脱净。

10）浸硝　元明粉10%，转1.5 h，检查：臀部四折，用力挤压，挤压处呈白色。

11）剖层　先肉面补伤。补伤糊：面粉+滑石粉+107胶；剖层厚度1.2～1.4 mm（双层）。

12）臀部削匀　削匀厚度1.1～1.2 mm（双层）。

13）回软　先进行流水洗20 min。回软，水300%，温度33～35℃，渗透剂JFC 0.45%，转30 min，控水。

14）软化　水100%，温度38～40℃，胰酶0.25%，1398蛋白酶（5万单位）0.1%，硫酸铵0.3%，转2～3 h，pH值7.8～8.2，检查软化程度：软化好的裸皮，指纹清晰，透气性好，粒面洁白光滑。软化后，流水洗，洗至常温为止。

15）浸酸　水80%，温度18～22℃，氯化钠8%、平平加3%，转10 min；甲酸1%，转40 min；硫酸1.2%，分3次加入，每次间隔20 min，加完后转2 h，pH值4.2±0.1，停鼓过夜，次日转30 min。

16）去酸　在浸酸浴中加入硫代硫酸钠4%，转1 h，终点pH值3±0.1。

17）铬鞣　2/3浸酸废液，阳离子加脂剂2%，转30 min，铬粉4%，转40 min；KMC铬鞣剂（粉状）10%，转4 h，200% 65～70℃热水至鼓内温度达43～45℃，继续转动4 h，终点pH值3.8～4.0，停鼓过夜，次晨转动30 min，$T_s \geq 95$℃，出鼓，搭马静置24 h。

18）削匀　削匀厚度1.2～1.3 mm（双层）。

19）酸洗　水300%，温度33～35℃，甲酸0.3%，转30 min，控水。

20）复鞣　水100%，温度38～40℃，阳离子油2%，ART-Ⅱ 3.5%，转40 min，PAT-84　3%，转1 h，KMC铬鞣剂8%，转2 h，加入65～70℃水至液比2，转4 h，测pH值4.2～4.3，$T_s \geq 100$℃，水洗。

21）中和　水250%，温度33～35℃，碳酸氢铵3%，转1.5 h，pH值6.3～6.5，全透。中和后流水洗30 min。

22）染色加脂　水50%，温度53～55℃，染料与加脂剂混合搅拌均匀后一次加入（染料2%～3%，加脂剂17%～18%），转1 h，甲酸0.8%，转30 min，加入65～70℃热水至液比为2，鼓内温度保持在53～55℃，转2 h，补加水50%，鼓内温度降至38～40℃，加KS-1　3%，转40 min，ART-Ⅱ 3.5%，转40 min，阳离子加脂剂1.5%，转30 min，甲酸0.6%，转30 min，pH值4.2～4.4，流水洗30～40 min，出鼓，搭马静置8 h以上。

上述染色加脂方法，有利于染料和加脂剂的吸收，减轻污染，对提高成革的丰满性、弹性、柔软度以及整张的均匀



性、不松面起到了重要的作用。

整饰各工序按工艺流程进行，其中涂饰必须轻涂饰。

2.2.2 弹性型

弹性型猪正面服装革是一种高档产品，主要特征是革身非常柔软、丰满、弹性好，粒面细致，涂层薄，真皮感强，耐干湿擦，耐弯折，手感滋润，滑爽。

（1）工艺流程

组批⟶去肉⟶修边⟶称重⟶浸水⟶脱脂⟶臀部涂碱⟶浸灰碱⟶剖层⟶称重⟶复灰⟶水洗⟶脱灰⟶滚硝⟶挤水⟶削臀部⟶软化⟶水洗⟶浸酸⟶去酸⟶鞣制⟶称重⟶回软⟶复鞣⟶中和⟶染色加脂⟶复鞣⟶挂晾干燥⟶回潮⟶铲软⟶摔软⟶绷板⟶修边⟶净面⟶封底⟶揩浆⟶干燥⟶摔软⟶伸展⟶喷中层⟶喷光亮剂⟶干燥⟶摔软⟶伸展⟶喷手感层

（2）主要工艺条件

1）组批　盐湿皮，按要求组批。

2）去肉　采用纵向“二刀法”去肉一次，要求臀部和正身部位去肉干净，除去油膜，露出油窝，边腹部可保留。

3）称重　作为以下工序用料依据。

4）浸水　水 300%，常温，渗透剂 JFC 0.2%、脱脂剂 DF 0.3%，转 2 h，停鼓过夜。

5）脱脂　一次脱脂：水 150%，温度 36～38℃，纯碱 1.5%，脱脂剂 DF 0.3%，60 min，热水洗 10 min。二次脱脂：水 150%，38～40℃，纯碱 2%，脱脂剂 DF 0.5%，转 90 min，热水洗 10 min，常温水水洗 10 min。

6）臀部涂碱　硫化钠 120 g/L，加熟石灰粉调至涂在皮上不流为准，加渗透剂 JFC 0.2%（灰浆重），涂好后堆置 48 h。

7）脱毛、浸碱　水 50%，常温，硫化钠 26～28 g/L，脱脂剂 DF 0.2%，浸灰助剂 0.5%，转 60 min，检查脱毛情况，毛已全掉，裸皮不肿胀，加水 100%、熟石灰粉 8%、葡萄糖 0.5%，转 30 min，加水 100%，转 90 min，停 60 min，以后 1 h 转 5 min，共 4 次，停鼓过夜，总时间 18～20 h，次日水洗，出鼓。

8）剖层　厚度 2.4～2.6 mm（双层）。

9）称重　作为以下工序用料依据。

10）复灰　水 250%，常温，熟石灰粉 8%，脱脂剂 DF 0.3%，转 60 min，停 60 min，共 2 次，以后每 1 h 转 5 min，共 4 次，停鼓过夜，总时间 36～40 h。复灰后闷洗、流洗相结合进行水洗。

11）脱灰　水 100%，温度 30～33℃，硫酸铵 3.5%，平平加 0.5%，转 60 min，终点 pH 值 8.5±0.2，水洗。

12）滚硝　水 30%，温度 33～35℃，元明粉 6%，食盐 4%，转 60 min，出鼓。

13）挤水、削臀部　厚度 0.5～0.55 mm（单层），水洗。

14）软化　水 100%，温度 34～35℃，硫酸铵 0.4%～0.6%，胰酶 0.15%，1398 蛋白酶 0.03%，转动 2～3 h，总时间 6～7 h。软化结束后控干水，加脱脂剂 DF 0.3%，转 30 min。软化后采用逐步降温水洗的方法进行水洗。

15）浸酸　水 50%，常温，食盐 8%，转 10 min，甲酸 0.5%，转 10 min，硫酸 1.5%（分 2 次加入），每次加入后转 30 min，终点 pH 值 1.8～2.0，停鼓过夜。

16）去酸　在浸酸废液中进行。醋酸钠 1.0%，小苏打 1%，转 20 min，阳离子加脂剂 1%，转 40 min，终点 pH 值 2.8～3.0。

17）鞣制　在去酸液中进行。铬粉 KMC 5.5%（B = 38%），转 2 h，大苏打 1.0%，转 60 min，pH 值 3.7～3.8，补加 65℃热水至液比 3.5 倍，鼓内温度 38℃左右，连续转动 3～4 h，停鼓过夜。次晨转动 30 min 后出鼓。

18）挤水、削匀　厚度 0.6～0.65 mm（单层）。

19）称重　作为以下工序用料依据。

20）回软　水 200%，温度 38～40℃，脱脂剂 DF 0.5%，转 40 min，控水。

21）复鞣、中和　水 150%，38～40℃，Sulforin SR 2%，转 30 min；KS—1 3%、渗透剂 JFC 0.2%，转 90 min；改性戊二醛 3%，转 60 min；阳离子复鞣剂 2%，转 90 min；亚粉 3.5%，终点 pH 值 6.5，停鼓过夜，水洗。

22）染色加脂　水 200%，50～55℃，TAMOL GA 0.5%，氨水 1%，染料 X%，转 20 min，Coligour GS 5%、Coligour LS 5%、Aniol PS 3%，转 60 min，甲酸 1.0%，转 30 min，pH 值 4～4.3。

23）复鞣　水 150%，温度 38～40℃，ART-Ⅰ 2%、ART-Ⅱ 2%，转 40 min，甲酸 0.3%～0.5%，转 20 min，pH 值 3.6～3.8，阳离子加脂剂 1%、柔软剂 SCM 1%，转 30 min，水洗，出鼓。

24）整理　挂晾干燥（水分 20%）⟶回潮（水分 30%）⟶铲软⟶摔软⟶绷板（水分 18%～20%）⟶修边。

25）净面　水∶氨水∶酒精 = 35∶5∶10。

26）封底　PUC-601 100 份、柔软剂（阳离子或非离子）20 份、蜡乳液（阳离子或非离子）10 份、水 150 份，喷 1 次。烘干⟶熨平⟶人工拉伸。

27）揩浆　颜料膏 150 份、XG-461 100 份、PU-102 50 份、PU-302 80 份、KS-2-25 70 份、蜡乳液（阴离子或非离子）15 份、水 100 份，揩 1 次。烘干⟶摔软⟶伸展。

28）喷中层　颜料膏 150 份、KS-2-25 70 份、PU-102 80 份、PU-302 150 份、柔软剂（阴离子或非离子）30 份，水 250 份，喷 1～2 次。

29）喷光亮剂　PUC-602 150 份、蜡乳液（阳离子或非离子）30 份、滑爽剂（阳离子或非离子）25 份、甲醛 70%，水 250 份，喷 1 次。烘干⟶摔软⟶伸展。

30）喷手感层　LW-5344 100 份、HM-183 5 份、水 100 份，喷 1 次。

2.2.3 挺括型

挺括型服革除表面观感要求舒适、自然、悦目外，还要求轻、薄、软、挺、延伸率小、回弹性好，下垂感强，耐高温熨烫，表面手感挺实、温暖、柔滑、有丝绸感。因此，在生产过程中必须采取适当的措施，尽可能将粒面做平、做细，使毛孔紧密、细致，同时应防止松面，尽可能除去脂肪，尽量松散胶原纤维，使成革柔软、丰满，但同时必须防止因处理过度，造成皮质损失过多，出现柔软有余，而紧实、挺括不足的现象，即要求丰满、柔韧、挺括。另外，必须尽量消除部位差，使整张均匀一致，便于裁制时下大料。主要工艺措施如下。

1）脱脂　第一次脱脂，水 200%，温度 36℃，纯碱 1.5%～2%，转 10～20 min，诺和诺德碱性脂肪酶 Greasex 50L 0.06%～0.15%，转 60～90 min。水洗，水 250%，温度 36℃，转 10 min，3 次。第二次脱脂，水 200%，温度 36℃，纯碱1%～1.5%，脱脂剂 1%～1.5%，转 60 min，水洗。

2）臀部涂灰碱　第一次臀部涂灰碱在脱脂以后，灰碱糊配比：硫氢化钠 95～105 g/L、熟石灰粉（浓度）28°～30°Bé，诺和诺德浸灰酶 NUE 0.6 MPX 0.03%～0.1%、诺和诺德碱性脂肪酶 Greasex 50L 0.01%～0.05%，12～20 h。第二次臀部涂灰碱在浸灰碱以后，灰碱糊配比：硫化钠 75～85 g/L，熟石灰粉（浓度）26°～28°Bé、NUE 0.6 MPX 0.02%～0.08%、Greasex 50L 0.01%～0.05%，12～18 h。

3）碱膨胀与复灰　猪西服革要求粒面十分平细，皱纹

非常舒展平坦，这就要求脱毛膨胀轻度而缓和，因此，在灰碱膨胀时宜用合适的浸灰酶，如诺和诺德的浸灰酶 NUE 0.6 MPX，科莱恩的浸灰、脱毛助剂 Sandobate 6N，新会皮化厂的低温浸灰酶 EA。复灰时可加入科莱恩的聚磷酸盐多功能助剂 Coriagen CR-Ⅱ，帮助石灰分散、悬浮及被皮吸收，缩短浸灰、复灰时间，防止灰斑的生成。

4）软化　西服革要求挺括紧实，下垂感强。在浸灰复灰时已有酶的作用，使胶原结构充分打开，胶原纤维充分松散，为成品革的柔软、丰满已打下良好基础，因此，软化程度必须比传统的服装革要轻，用国产胰酶和 1398 碱性蛋白酶高温短时间表面软化即可。否则，成革延伸性过大，柔软而不挺括，弹性差，成形性不好，不耐熨压，难以制作高档西服。

5）浸酸和鞣制　浸酸宜采用较高 pH 值，较短作用时间的小浸酸，不宜长时间的浸酸过夜。浸酸时可加入双氰胺、苯乙烯-马来酸酐、丙烯酸类树脂鞣剂，增强边腹的填充，达到增厚和缩小部位差的目的；鞣制可用油预鞣；浸酸和鞣制可加入 Coriagen CR-Ⅱ，防止酸肿和起蒙囿作用，并可提高绒面的丝绸感和磨革性能，还可皂化部分天然油脂，防止油斑。

工艺条件：水 100%，常温，合成鞣剂 SF 0.5%～1%、双氰胺鞣剂 MR 102 0.2%～0.6%、丙烯酸树脂鞣剂 RE 0.2%～0.4%，转动 30～40 min；甲酸 0.5%～0.8%，转动 15～20 min；硫酸 0.5%～0.8%、红矾 0.5%，稀释后分 3 次加入，每次间隔 15～20 min，加完后转 60～90 min；Coriagen CR-Ⅱ 0.5%～1%，转动 30～40 min；亚硫酸化鱼油0.2%～0.5%，转 30～40 min；粉状铬鞣剂（$B=33\%$）5%～7%，转动 60～90 min；HM 助鞣剂 0.3%～0.5%，转 60～90 min；大苏打 2%～3.5%，分 3 次加入，每次间隔 20～30 min，加完后转 60 min，升温至 38～40℃，转 60 min，终点 pH 值 3.8～4.2。

蓝湿革剖层后削匀、水洗、脱脂，然后进行复鞣、染色、加脂。

6）复鞣、染色、加脂　复鞣一般是先铬复鞣，中和后再填充。铬复鞣将油预鞣、预加脂和聚氨酯、丙烯酸和苯乙烯-马来酸酐类以及醛类复鞣剂相结合，成革柔软、丰满而富有弹性，面积得率、出裁率略高，粒面细致，毛孔紧而细。

填充性复鞣放在中和之后，适当选用酚类合成鞣剂、含氮类树脂鞣剂、丙烯酸树脂鞣剂、聚氨酯树脂鞣剂和蛋白质类填充材料，必要时可适当使用适合服装革的改性栲胶如科莱恩的 Sandotan GMB、西班牙的 FS 栲胶、阿根廷优尼特的 ATO/ATD 和 Unitone 等，用量不能过高，使用前必须进行预加脂。

染色与填充同浴进行；加脂采用铬复鞣及复鞣的预加脂和染色后的主加脂相结合的分步加脂。

工艺条件如下。

复鞣：水 150%，脂肪醛鞣剂 Granofin PL 或 Novaltan PF 0.5%～1.5%，转 20～30 min，利华丹 C 1%～2%、provol BA 1%～2%，转 20～40 min，粉状铬鞣剂 4%～6%，转 30～40 min，阳离子加脂剂 0.5%～1%，转动 30～40 min，加小苏打提碱，转动 60～90 min，控制 pH 值在 3.8 左右，利鞣丹 RF 1%～2%，转 60 min，水洗。

中和：水（36℃）200%、PAK-N-C 2%～3%、甲酸钠 1%、碳酸铵适量，转 60 min，全透，水洗。

填充：水（40℃）150%，亚硫酸化鱼油 2%～3%、ART-Ⅰ 2%，转 20 min，加脂剂适量，染料适量，MR102 1%～2%、改性栲胶 1%～2%，转 60 min，加 40℃水 100%，转10 min，甲酸固定。

7）涂饰　西服革要求亮光型，可选用阳离子材料配伍喷底浆，抛光，再用适合服装革的阴离子涂饰材料喷中层和光亮手感层。

2.2.4　超薄型（防水、耐水洗）

超薄防水耐水洗猪正面服装革主要用来制作皮 T 恤衫、皮衬衣、皮背心、皮夹克等，使皮装走向时装化。

工艺技术的特点如下。

原料皮：选用南方猪皮，如四川、浙江路猪皮可以制得较高档的成革。其他地区的猪皮要选面积在 $1m^2$ 以下粒面很细、伤残较少的。

去肉、浸水、脱脂、脱毛、臀部涂酶、臀部涂灰碱、浸灰碱等工序可采用常规工艺。由于是超薄型，应尽量减少部位差，并要尽量提高革身的丰满弹性，所以，采用剖碱皮、硝皮、白湿皮中的一种剖层工艺较好。另外，耐水洗的要求，蓝湿革以后的工序中脱脂不能用溶剂法，在浸水后的脱脂可用碱性脂肪酶，如诺和诺德公司的 Greasex 50L，加强脱脂效果。

脱灰、软化、浸酸等工序中要适当增大液化，防止裸皮受到强烈的机械作用而使皮变长。软化时要选择活力较小的胰酶，如 TFL 的 Oropon OO 酶，长时间软化。

1）削匀　厚度要求严格，而且受蓝皮的 pH 值影响较大。在 pH 值<3.8 时，双层厚度 0.6～0.7 mm；pH 值>4.0 时，则为 0.7～0.8 mm。先用小削匀机（450 mm）将臀部削得薄一点，再用通过式削匀机削整张达到规定要求。而且在 pH 值<3.8 时，削匀的破损率要小一些。

2）复鞣、染色加脂　复鞣温度要提高到 50～55℃。防水材料，如 Bayer 的 Lubritan WP、Lubritan SP、Lubritan AS，效果较好。复鞣时可用部分生油，如生鱼油、生牛蹄油，但要同 WP 等事先用 100℃的水在一起搅拌均匀后加入；染色一般选择活性染料；加脂选择结合型、磷酸化等耐洗性较好的加脂剂。

3）涂饰　先用丁基丙二醇等溶剂破坏皮革表面的防水性，并可在涂饰浆液中加一些流平剂。

树脂的选择，Bayer 的 Primal FGR、HPB-791、SB-100、ST-59，BASF 的 Astacin finish PUM 等黏结性较好；Pielcolor 的 2350-RE 耐水可达 100℃。

涂饰浆液中尽量少用蜡、颜料膏、填料等，可加入交联剂提高涂层的耐水洗性能。光亮层可用溶剂性光亮剂和手感剂。

2.3　绒面服装革

猪绒面服装革的常规工艺流程

组批→去肉→称重→浸水→脱脂→拔毛→滚盐→臀部涂酶→浸灰碱→复灰→脱灰→软化→浸酸→铬鞣→挤水伸展→剖层→削匀→湿磨绒→回软→复鞣→染色加脂→套色→水洗→挂晾干燥→静置→摔软→伸展→绷板→刷绒

2.3.1　细绒革

主要工艺条件如下。

1）滚酶、臀部涂酶堆置脱毛、浸灰碱的工艺技术与正面服装革相同，充分分散胶原纤维，提高胶原纤维的松散程度，增加皮革的单位面积的胶原纤维数量，既提高了革身的丰满弹性，又使绒毛细小、致密。滚酶后 pH 值控制在7.5～8.0。臀部涂酶：胰酶 0.3%、1398 蛋白酶 0.5%、渗透剂 JFC 0.1%、米糠 0.5%，堆置 3～4 昼夜。

2）灰碱皮剖臀部后复灰，整个膨胀系统的 pH 值稳定，膨胀的深度和各部位较为均匀，缓和，能更好地分散胶原纤维，使臀部绒毛较好，身骨柔软，腹颈部绒毛不长，不松软。具体工艺条件：石灰膏 16%、渗透剂 JFC 0.2%、葡萄



糖 0.5%，18 h。

3）软化，使用不同品种的酶合理配伍，多种酶、大用量、长时间软化，成革臀部起绒较好，腹颈部绒毛不长，绒毛更细致、均匀，防止“麻斑”出现。工艺条件：自制胰酶 1.3%、胰酶 0.4%、1398 蛋白酶 0.15%、平平加 0.1%、脂肪酶 0.1%，温度 38℃，时间 5 h，pH 值 7.4。

4）削匀，适当削得薄一点，绒毛更好。

5）磨绒，蓝湿革剖层、削匀后，坯革的水分在 35%～40%时湿磨革不仅可以简化工艺，改善工作条件，而且磨后的绒毛特别细致。皮在湿态条件下，纤维间编织较紧，湿磨时不易被拉松，使颈腹部的绒毛不长。

6）加脂，用结合型加脂剂 SCF 及 SE 合成加脂剂加脂，成革身骨很柔软，弹性适度，绒毛丝光感足，油脂不易挥发，耐储存。

7）复鞣、填充，用丙烯酸改性噁唑烷和合成鞣剂 PFW 在加脂后复鞣填充，成革柔软、丰满、弹性好，身骨挺实，腹部无空松感。

2.3.2 反绒革

猪反绒服装革的主要工艺条件除与细绒服装革相同和相似之处外，应着重强调以下工艺措施。

1）臀部处理　脱脂、拔毛后滚盐，臀部涂酶的效果好；有的在臀部涂酶、浸灰碱膨胀后还用高浓度碱涂臀部，进一步加强对臀部的处理，臀部的起绒效果好。工艺条件如下。

臀部涂酶：胰酶 0.5%、1398 蛋白酶 0.3%、麦麸 1%、硫酸铵 0.5%，调成糊状涂臀部，在 30℃堆置 36 h。

臀部涂碱：硫化钠 70～80 g/L、熟石灰粉（浓度）20～24°Bé，涂后，室温堆置 24 h。

2）浸灰碱　对反绒服装革要加强脱毛处理，除去皮内毛根鞘，能有效地减少“麻斑”。采用小液化，高浓度硫化钠脱毛，效果好。工艺条件：水 80%，常温，硫化钠 16～20 g/L，转 1.5～2 h，烧碱（30%）3.5%，熟石灰粉 10%，转 3.5 h，停鼓过夜，总时间 16～20 h。

3）复灰　脱毛后复灰，加入适量的浸灰助剂，如 Erhavit MB（TFL）、FR-62（Rohm&Hass）、EA（新会皮化）、NUE 0.6 MPX（Novo Nordisk），使复灰比较缓和。

4）混合酶软化　混合酶软化除去纤维间质，使弹性纤维、网状纤维适当变性，进一步松散胶原纤维，使成革绒毛细致、均匀，手感柔软。工艺条件：1398 蛋白酶 0.3%、胰酶 0.2%，温度 38～40℃，时间 3～4 h。

5）浸酸　宜用大浸酸，pH 值 1.5～1.8，再用醋酸钠、大苏打、小苏打等去酸，使 pH 值达 3.0～3.5。

6）铬鞣　宜用高盐基度铬粉，用量以三氧化二铬计高达 5%～6%，缩小毛孔，提高绒毛紧密度。

7）磨革　湿磨革比以削代磨和干磨革的效果好。

8）填充　少用复鞣剂复鞣，而在染色加脂后选择填充性强的复鞣填充剂提高头颈和边腹革身的紧密度和绒毛的紧密度。

2.3.3 染黑和匀染

黑色绒面服装革要黑色深浓、饱满、色调纯正、丝光感强，特别是对在复鞣时使用过具有“败色效应”的阴离子树脂复鞣剂的坯革，利用国产染料如何染黑，一直是生产中的一个重大技术问题。绒面革染黑的工艺方法列举以下几种。

（1）不用特殊染色助剂

磨绒后的坯革用渗透剂 JFC 充分回软，中和全透，控制好皮革的表面电荷及酸碱度，染出均匀一致，黑度纯正，色泽浓艳、饱满、丝光感强的绒面服装革。工艺举例如下。

1）坯革称重　湿磨绒后的坯革称重，作为以下工序用料依据。

2）回软　水 400%，温度 60℃，渗透剂 JFC 0.3%，转 60 min，倒去 1/3 废液，浸泡 2 h。

3）脱脂　水 150%，温度 45～50℃，脱脂剂 1%，转 30 min，甲酸 0.5%，转30 min。

4）复鞣　水 200%，温度 45～50℃，铬鞣液 8%，转 60 min，大苏打 2%，转 60 min，醋酸钠 0.3%～0.5%（分 3 次加入），每次间隔 15 min，加完后转 30 min，停鼓过夜，次晨转动 30 min，pH 值 3.9～4.1。

5）中和　水 150%，常温，醋酸钠 1%、小苏打 1%，转 60 min，pH 值 6～6.5，全透。

6）染色　水 250%～300%，温度 55～60℃，氨水 1%，转10 min，直接耐晒黑 G 1.0%、酸性黑 ATT 1.0%、直接深棕 M 0.2%、直接耐晒大红 4BS 0.05%，转 40 min。

7）固色　甲酸 1.5%，转 30 min，换水套色。

8）套色　水 250%，温度 55℃，直接黑 TBRN1.5%、直接耐晒黑 1.2%、酸性黑 10B 0.25%、直接冻黄 G 0.1%，转 60 min。

9）加脂　在染浴中进行。龙光加脂剂 5%、SCF 结合性加脂剂 4%、SE 合成加脂剂 5%、亚硫酸化鱼油 4%，转 60 min，甲酸 2%～3.5%，转 40 min，阴离子加脂剂 2%～3.5%，转 40 min，水洗，出鼓。

（2）使用 HS 鞣剂作染色助剂

HS 多功能鞣剂是一种以橡碗栲胶改性的多金属络合鞣剂，本身带有较强的正电荷，分子量很大，在染色加脂末期、酸固定之后加入，可进一步将浴液中残余染料、油脂吸净。染料、油脂和 HS 形成极细的微粒在革纤维表面结合。这种结合不仅提高了染料的上色率，而且提高了颜色的饱和度，并增强绒面的丝光感。工艺举例如下。

1）称重　磨绒后的干坯革称重，增重 100%，作为以下工序用料依据。

2）回软　水 400%，温度 50～55℃，渗透剂 JFC 0.5%，转 60 min，浸泡过夜，充分回软。

3）染色　水 300%，温度 55℃，直接黑 2%、酸性黑 1%、直接墨绿 0.1%、酸性橙 0.1%，转 30 min。

4）加脂　阴离子混合加脂剂 10%～12%，转 60 min。

5）固色　甲酸 0.8%，转 30 min，pH 值 4～4.5，HS 3%，转 40 min，水洗，出鼓。

（3）使用稀土金属络合物作染色助剂

LD 317—3 是用稀土制成的高分子金属络合物，呈正电性或隐正电性，被革结合或吸收时，会改变革呈现的电性由中性甚至负电性变为正电性，故 LD 317-3 应在染色前加，不可同阴离子型材料一起加入转鼓。如在染色后加入，其作用和铬鞣液相同，用量不可太大，染色前加入以蓝坯革削匀后实重的 0.15%～0.4%为宜。用量太大，易造成染色不透。工艺举例如下。

1）称重　湿磨绒后的坯革称重，作为以下工序用料依据。

2）复鞣　水 200%，温度 40℃，亚硫酸化鱼油 2%，转 20 min；DLT-14 树脂复鞣剂 1%，转 40 min；铬液 10%，转 60 min；海波 2%，转 30 min；小苏打 0.4%，转 90 min；pH 值 4～4.2。

3）中和　水 200%，温度 36℃，结合型加脂剂 SCF 2%，转 20 min；甲酸钠 1%、碳酸氢铵 1.8%，转40 min；DLT-14 2%，转 40 min。

4）染色　水 300%，温度 55℃，LD 317-2 0.15%，转 10 min；直接黑 2%、酸性黑 1%、直接墨绿 0.1%、酸性橙 0.2%，转 30 min。

5）固色　甲酸 0.8%，转 30 min，铬液 4%，转 30 min。

6）加脂　阴离子型混合加脂剂 12%，转 60 min，水洗，出鼓。



(4) 使用专门的阳离子染色助剂

使用专门用于染色的阳离子染色助剂的方法，在染色时将直接黑留出0.5%，在染色加脂结束、加酸固定后，加入0.5%～1%的阳离子染色助剂，转20 min，加入留出的0.5%直接黑，转20～30 min，加阳离子加脂剂0.5%～1%，转30 min，水洗后出鼓。

彩色革的匀染，要加匀染剂。常用的匀染剂如Clariant的聚乙烯氧化烷基Derma finish GP、BASF的阳离子耐光匀染剂Lamol NnoL GA、国产的一萘磺酸甲醛钠盐NNO等。

2.3.4 耐水洗革

耐水洗猪反绒服装革不仅要达到反绒服装革的质量要求，而且应该具有耐水洗性，即经过一定次数特定条件的水洗后，其抗张强度、撕裂强度、伸长率、颜色的坚牢度、尺寸的稳定性、革身的丰满弹性及表面手感等都能满足人们对高档服装革的要求。因此，在工艺技术上除采用高档猪反绒服装革的技术措施外，重点是选择优良的耐水洗复鞣剂、染料、加脂剂，并进行合理的工艺配伍。

1）复鞣　纯铬鞣剂复鞣的革在以后的水洗过程中会变得越来越硬，所以，在复鞣时尽量少用铬鞣剂。醛鞣剂能与胶原氨基反应，生成牢固的交联键，赋予皮革优良的耐水洗性能，特别是戊二醛或改性戊二醛复鞣的革，革身柔软、丰满、手感好，耐汗、耐皂洗，同时能染成鲜艳的颜色，因此，戊二醛或改性戊二醛是耐水洗猪绒面服装革的最佳复鞣剂。如果在加脂后期用铬鞣剂将皮革表面的羧基进行封闭，更能提高皮革的抗水性。在复鞣中，戊二醛或改性戊二醛的用量为3%～5%。

2）染色　金属络合染料与活性染料是两种染色坚牢度最好的染料，并具有一定的鞣革性。用1:1金属络合染料能够获得较理想的耐水洗坚牢度。其中K型或X型的氯化三嗪染料在碱性条件下能与胶原纤维形成共价交联，因此在水洗皂洗时有良好的颜色坚牢度。金属络合染料可以染深色为主，活性染料可以染浅色为主，二者结合可染出各种色泽的服装革。在染色时可控制好染浴温度、水量、pH值，使染料充分渗透均匀再结合，使成革色泽饱满、坚牢。染料的用量可为2%～3%。

3）加脂　水洗革要求结合性能十分优质的加脂剂，如结合型加脂剂，主要成分中的活性基团与皮革纤维的活性基团起化学结合，使皮革经多次水洗后也不会丧失柔软度；磷酸性加脂剂可以增加皮革的抗水性，又容易渗透到皮革的胶原纤维中；防水性加脂剂含有疏水的活性基团，能与皮革胶原结合，使皮革具有疏水性和耐水洗性。水洗革应尽量不用吸水性强的磷酯加脂剂。利用上述3种有效的加脂剂对耐水洗猪反绒服装组合加脂，并在铬鞣、复鞣、加脂各工序分步加脂，总用量为12%～15%。

2.4 软面革

2.4.1 正面鞋面革

(1) 猪软面革的常规工艺流程

组批──→称重──→浸水──→脱脂──→拔毛──→浸灰碱──→剖臀部──→臀部涂碱──→复灰──→脱灰──→软化──→浸酸──→鞣制──→静置──→挤水伸展──→剖层──→削匀──→复鞣──→染色加脂──→干燥──→回潮──→摔软──→绷板──→涂饰

(2) 主要工艺条件

1）浸水　一般是加渗透剂常温浸水。有的在浸水工序中加入专一性强的浸水酶制剂，如Rohm的Erhazym C，提前削弱脂腺体和脂肪细胞膜，对多脂皮的脱脂效果好。

2）分步脱脂　多阶段多层次的分步脱脂，工艺条件与猪服装革相同。

3）浸灰碱　要使裸皮在浸灰碱过程中膨胀均匀，常采用小液化、硫化钠脱毛，加石灰，再扩大液化；灰碱皮剖臀部；臀部涂碱；复灰的方法。工艺举例如下。

浸灰碱：水50%～80%，常温，渗透剂JFC 0.3%、硫化钠2.8%，转3～3.5 h，检查毛根易挤出，加石灰膏12%、氯化钙0.5%，转1 h，停1 h，转0.5 h，加水120%～150%，转1 h，停鼓过夜，次晨转0.5 h，流水洗10～15 min，出鼓。

4）剖臀部　剖去臀部较厚的部分。

5）复灰　水200%～250%，常温，渗透剂JFC 0.3%、石灰膏15%～18%、浸灰助剂0.5%，转停结合，少转多停，总时间18～20 h。

6）脱灰、软化　常用氯化铵1.5%～2.0%脱灰彻底脱净。选择混合酶软化，如水150%，温度36～38℃，胰酶0.2%、166蛋白酶（5万单位）0.02%、平平加0.3%、硫酸铵0.4%，转1.5 h，停0.5 h，转1 h，检查软化程度。

7）浸酸、铬鞣　浸酸要求渗透、均匀，一浴法铬鞣。工艺举例如下。

浸酸：水70%～80%，常温，食盐8%、硫酸铝1%，转10 min，硫酸1.2%、冰醋酸0.4%，转3 h，pH值3.2～3.5，乳化锭子油1%，转1 h，停鼓过夜，次晨转20 min，铬液10%（B=36%～38%，折红矾3.5%），转3.5 h，分2次加入0.8%大苏打，转1 h，小苏打提碱至pH值3.6～3.8，转30 min，加60℃热水至液比3.5，鼓内温度38～42℃，转1 h，出鼓。

8）复鞣　常选用软革复鞣剂，如苯乙烯-马来酸酐类、丙烯酸树脂复鞣剂同铬联合复鞣。如KS-1　3%～4%，转90～120 min后加铬液（折红矾）1.5%～2%，转120 min后停鼓过夜；染色加脂后，再用丙烯酸类树脂复鞣剂，如CAR-1　2%、CAR-2　2%，转120 min。

9）染色加脂　按常规工艺条件，染料用量3.0%～3.5%（染透型）、混合加脂剂用量8%～10%。

干操作按统一工艺进行后，可用不同的干燥方法控制坯革的水分，调节其柔度，可采用贴板或真空。如要求软一点的，贴板或真空不全干，坯革的水分含量30%左右再自然挂晾至全干；要求挺一点的，可干至全干（水分含量20%左右）。

10）涂饰　根据不同档次的要求，采用轻涂或重涂饰。

2.4.2 绒面鞋面革

猪绒面软鞋面革的特点是成革丰满、柔软，具有良好的透气性和透水汽性，卫生性能良好，是一种穿着非常舒适的鞋面革。因此，在工艺技术上除采取猪正面软鞋面革的技术措施外不宜采用树脂复鞣剂复鞣和吸水性较强的蛋白质类、栲胶填充。

浸酸和浸酸前按软鞋面革工艺。

1）油预鞣　在浸酸末期加入1%的乳化锭子油或阳离子加脂剂，转30 min。

2）铬鞣　在上浴中加入铬液（折红矾）3.6%～3.8%（B=38%～40%）、苯酐0.6%，转3 h，方解石0.5%，总鞣制时间8 h。

3）磨绒　蓝湿革剖层削匀后，在通过式磨革机上湿磨粒面（正面绒）或肉面（反面绒）。

4）复鞣　水150%，38～40℃，多金属络合鞣剂HS 3%，转2 h，醋酸钠0.8%，转1.5～2 h，pH值3.8～4.0，停鼓过夜。

5）染色加脂　与绒面服装革相同。对防水、耐水洗绒面（软）鞋面革要选择结合型的染料和加脂剂进行染色加脂。

2.4.3 皱纹鞋面革

皱纹软鞋面革既要保留软鞋面革的风格，又因其深刻、清晰、自然、均匀的粒面皱纹，具有立体感，因此，选择起



皱剂和配套的起皱工艺是重点。关键技术如下。

1）加强碱膨胀　使用硫化钠和硫氢化钠浸灰碱，使裸皮膨胀温和而充分。同时先小液比后大液比硫化钠脱毛浸灰碱、长时间复灰，充分松散和分散胶原纤维束和胶原纤维。

2）加强臀部的局部处理　剖碱皮臀部厚度比颈背部多剖 0.2～0.3 mm；脱灰后用小削匀机削臀部从尾至头 2/3 处；脱灰后臀部涂灰碱。

3）重软化、小浸酸、微酸肿　用胰酶和 1398 蛋白酶混合软化，时间要适当延长；小浸酸，pH 值控制在 3.0 左右，有利于后工序选择起皱剂；浸酸结束后用适当的措施，使裸皮表层一定深度微酸肿，容易起皱。

4）合成鞣剂起皱　收敛性强的植物鞣剂及高盐基度铬鞣剂可以使粒面皱缩，但前者对染色不利，后者引起表面过鞣。选用适当的合成鞣剂，如 6 号合成鞣剂，具有高度的成形和填充性能，粒纹清晰，立体感强，边腹丰满。起皱浴液比要小，温度越低越好，一般是 25℃左右为宜。

2.4.4　正面沙发革

用来生产正面沙发革的一般是张幅大的猪皮，因此，在工艺技术上除采取猪软鞋面革的工艺措施外要十分注意整张的丰满弹性、柔软度的均匀性，常加重对臀部的局部处理，如臀部涂酶、臀部涂碱。化学处理，如灰碱膨胀、软化缓和、均匀；复鞣可选择收敛性小填充性强的复鞣填充剂；涂饰应选择黏着牢度好，抗摔软，成膜软而耐摩擦的树脂和其他涂饰材料。

2.4.5　箱包/鞋里革

硝皮剖层、削匀、软化、浸酸，根据要求的箱包革厚度和软度按服装革或软鞋面革的常规工艺，以后按以下工序进行。

1）去酸　水 100%，常温，食盐 2%、无水亚硫酸钠 2.0%、大苏打 0.5%，转 60～90 min。

2）植鞣　植鞣废液 250%，常温，栲胶 10%，转 2～3 h；栲胶 10%、软皮白油 0.3%，转 3 h，停 1～2 h，转 2 h，停 8～10 h（或停鼓过夜）；合成鞣剂 1# 2.0%，转 1 h，停 30 min，转 30 min，水洗。

3）漂洗　水 250%～300%，常温，草酸 1%～1.5%、防霉剂 0.2%，转 1～1.5 h。

4）搭马　静置 48 h。

染色——→加油——→伸展——→挂晾——→伸展——→挂晾——→震荡拉软——→绷板——→熨平

染色时可根据要求的颜色加碱性染料套色（本色不加染料）；加脂用 3%～5%的渗透性好的加脂剂进行水加脂或干加脂。

2.5　二层革

2.5.1　绒面服装革

猪二层绒面服装革要求绒毛紧实平细、丝光感强，毛孔细小，革身平整、无部位差、丰满弹性好、手感柔软。

（1）工艺流程

剖蓝湿革二层坯革——→复鞣——→中和——→预加脂——→削匀——→磨绒——→回软——→染色加脂——→摔软——→绷板——→刷绒

（2）主要工艺条件

1）二层坯革　二层坯革来源于灰碱法，主要工艺路线：浸灰碱脱毛——→臀部涂酶——→脱灰碱——→复灰——→脱灰——→软化——→浸酸——→铬鞣——→挤水伸展——→剖层。剖蓝湿革的二层坯革适合加工二层绒面服装革。

2）复鞣　中等用量铬粉的油预鞣复鞣，白云石提碱，pH 值 5.0±0.5，转 4 h，使革身丰满、弹性好，绒毛紧实、均匀、细致，不显毛孔，手感柔软，强度好。

3）中和　常规中和易造成成革表面纤维疏松，身骨空松，丰满弹性差。采用醋酸钠＋碳酸中和，pH 值 6±0.5，温度偏高一些，转 40 min，效果好。

4）起绒　先削后鞣、破损严重，成革强度低，得革率低，绒毛稀而不均匀。复鞣后再削，绒毛特别均匀，紧实、细致，不显毛孔，强度好，手感柔软、舒适。

2.5.2　耐水洗服装革

（1）工艺流程

剖硝皮二层——→削臀部——→湿磨——→臀部涂酶——→复灰——→脱灰——→软化——→浸酸——→铬鞣——→复鞣——→中和——→染色加脂——→挂晾——→摔软——→绷板——→刷绒

（2）主要工艺条件

1）剖层　厚度 1.1～1.2 mm（双层）。

2）削臀部　削后臀部至整张的 1/2 处，厚度 1.0 mm（后臀部）～1.1 mm（颈肩部）（双层）。

3）臀部涂酶　1398 蛋白酶 0.25%、胰酶 0.15%、硫酸铵 0.2%、麦麸 1.5%，涂后在 30℃条件下堆置 16～18 h。

4）复灰　水 250%，常温，石灰膏 10%、渗透剂 JFC 0.3%、氢氧化钠（30%）0.15%，转 30 min，停 1 h，转 30 min，停 1 h，以后每隔 1 h 转 5 min，总时间 6～8 h，闭洗和流水洗相结合，洗至 pH 值 9.0～9.5，控水。

5）脱灰　水 100%，温度 33～35℃，氯化铵 3.5%、盐酸 0.35%，转 40 min，脱尽。

6）软化　水 100%，温度 38～40℃，胰酶 0.2%、1398 蛋白酶 0.15%、硫酸铵 0.3%、碳酸钠 0.35%，转 1.5～2 h，pH 值 7.8～8.2。

7）浸酸　水 100%，常温，食盐 8%、平平加 0.5%，转 10 min，加甲酸 1%，分 3 次加入，每次间隔 20 min，加完后转 1.5 h，pH 值 3.4±0.1。

8）鞣制　在浸酸废液中进行。阳离子加脂剂 1%，转 20 min，KMC 粉状铬鞣剂 13%，转 4～5 h，加入 65～70℃热水 200%（鼓内 43～45℃），转 3～4 h，终点 pH 值 3.8～4.0，停鼓过夜，次晨转 30 min，出鼓。

9）复鞣　水 250%，温度 38～40℃，甲酸 0.3%，转 60 min，戊二醛 3%，分 3 次每次间隔 30 min，加完后转 60 min，碳酸氢钠 0.6%，分 4 次每次间隔 20 min，转40 min，终点 pH 值 4.1～4.2。加入 67～75℃热水 200%，转 2 h，$T_s \geq 100$℃，水洗。

10）中和　水 200%，温度 33～35℃，碳酸氢铵 3.5%，转 1.5 h，pH 值 6.3～6.5，全透，彻底水洗。

11）染色加脂　水 200%，温度 53～55℃，染料 1.78%，转 40 min，甲酸 1.2%，转 30 min，pH 值 5.5～6.0，控水；水 200%，温度 53～55℃，905 加脂剂 8%、L-2 加脂剂 3%、亚硫酸化鱼油 2%、SE 加脂剂 8%、SCF 结合型加脂剂 4%，转 1～1.5 h，油脂吸尽，甲酸 1.5%，转 40 min，pH 值 3.8～4.0，流水洗 10～15 min；戊二醛 1.4%，分 3 次每次间隔 20 min，KMC 3%，转 60 min，终点 pH 值 4.0±0.1，彻底水洗，出鼓搭马 8 h 以上。

12）摔软　鼓内适当通入蒸汽，摔 4～5 h。

2.5.3　涂饰服装革

（1）工艺流程

剖层硝皮——→削匀——→碱膨胀——→脱碱——→软化——→浸酸——→铬鞣——→复鞣——→中和——→染色——→加脂——→干燥——→摔软——→绷板——→磨革——→封底——→喷浆——→喷光亮——→熨平

（2）主要工艺条件

1）碱膨胀　氢氧化钠 1.8%、石灰膏 10%，时间 12～16 h，成革手感丰满，毛孔平细不凹陷，丝绸感好，强度高。

2）软化　混合酶低温长时间软化，成革柔软，能保证二层革应有的强度。



3）中和 小苏打1.8%，终点pH值6±0.1。

4）加脂 亚硫酸化鱼油、复合型加脂剂、结合型加脂剂组合加脂，加脂剂总用量20%。

5）涂饰 阳离子涂饰。

① 喷浆。9825-PK 30份、2833-CP 450份、4681-AK 100份、水600份，喷2次，压板，喷2次。

② 喷光亮。水50份、6190-LA 100份、7614-AT 5份，喷1次，摔软。

③ 喷手感。水300份、7631-AT 100份，喷1次，在热伸展机上热熨伸。

2.5.4 沙发革

（1）工艺流程

剖层蓝湿革→选坯→二次剖层→削匀→称重→脱脂→水洗→复鞣→水洗→中和→水洗→染色加脂→搭马→挂晾干燥→摔软→绷板→打底浆→喷面浆→压花→喷光亮→震荡拉软→熨平

（2）主要工艺条件

1）选坯 张幅0.5 m^2以上，毛孔较小，厚薄均匀，无破洞的二层坯革。

2）二次剖层 厚度1.1 mm（单层）。

3）削匀 厚度0.75～0.8 mm（单层）。

4）脱脂 水200%～250%，温度45～50℃，渗透剂JFC 0.2%，专用脱脂剂1.2%，转40 min。

5）复鞣 水150%～200%，温度45～50℃，铬液（B=38%～42%，折红矾）2%，醋酸钠0.5%，转60 min，分2次加入事先5～10倍热水溶解 好的小苏打，每次间隔25～30 min，转60 min，停鼓过夜，次日T_s≥95℃。

6）中和 水120%～150%，温度30～35℃，小苏打1.2%～1.4%、醋酸钠0.4%～0.6%，转60 min，全透。

7）染色加脂 水200%～250%，温度50～55℃，染料1.2%～1.5%，转30～40 min，软性加脂剂3.5%、丰满鱼油1.5%、合成加脂剂3%，软皮白油3%，GK-JS特效柔软剂1%，转60 min，醋酸0.6%，转20 min。

8）摔软 转鼓转速12～13 r/min，5～6 h。

9）底浆 KS-2-25 200份、KS-2-28 100份、水200份、颜料膏100份，边腹、头部多揩，臀部少揩。

10）面浆 颜料膏150份、10%酪素液100份、软1丙烯酸树脂60份、中1丙烯酸树脂150份、水300份。

11）压花 平板熨革机，80～90℃、15～20 MPa、3～5 s。

12）光亮 6016-LA 50份、6190-LA 50份、7615-AT 10～15份、水100份，重喷1次。

13）熨平 通过式熨革机，温度80～90℃。

2.5.5 压花辊印革

猪二层压花辊印革要求革身丰满、平整、厚薄均匀；革面光滑、细致，花纹清晰，表面色泽均匀，有立体感和双色效应，可用来制作箱包、票夹等。

（1）工艺流程

剖层蓝湿革二层→挑选分类→二次剖层→削匀→复鞣→中和→加脂→填充→真空干燥→挂晾→震荡拉软→磨革→喷浆→压花→辊印→熨平。

（2）主要工艺条件

二层辊印革可根据成品革的用途而决定湿操作各工序的工艺条件。如用作箱包、票夹的二层辊印革可按二层软面革的湿操作处理。重点工序如下。

1）磨革 先用1号砂布从臀部向头部直磨一次，然后用0号砂布套磨一次，要求磨得均匀一致，不漏磨，无跳痕，无接头印，绒毛短而细，不得磨焦。

2）底涂 颜料膏100份、10%酪素液20份、软2丙烯酸树脂180份、水100份、A—26防霉剂0.5份，喷2次，熨平。

3）中涂 颜料膏100份、10%酪素液60份、软1丙烯酸树脂100份、SB树脂100份、水100份、A-26防霉剂0.5份，喷3次。

4）顶涂 RF树脂150份、10%酪素液50份、水100份、蜡B 40份、滑爽剂2份、甲醛100份、喷1次。

5）压花 宜压粗花板，压强10～15 MPa、温度80～90℃，时间3～5 s。

6）辊印 溶剂性高光光亮剂100份、金属络合染料10～15份，辊涂机速度2～4 m/min。

2.6 美化猪皮革

猪皮革的美化是增加猪皮革的品种，提高档次，增加经济效益的有效途径。例举猪压花磨绒革、猪印花革、猪扎染革、猪蜡染革的技术简述如下。

2.6.1 压花磨绒革

猪压花磨绒革有压花磨绒服装革、压花磨绒鞋面革，在同类产品的工艺技术基础上，必须控制以下技术关键。

1）二次染色加脂 在复鞣后进行预染色加脂，染料用量为总用量的1/3；加脂应选择渗透性好的高度亚硫酸化或硫酸化的，并不含游离脂肪酸的加脂剂，用量只能用1%～3%，否则影响压花的成形性和磨革；第二次染色加脂是压花、磨绒的干坯革，回软以后，染料为总用量的2/3，加脂剂的总用量（含第一次预加脂）以干坯革计为24%～26%。

2）压花 压花前用2 $\frac{1}{2}$号砂布磨里一次；花型不宜选细小的，要粗犷大方，服装革力求大花，可增加服装的美感；花板的沟纹深又较粗，深度为0.4～0.5 mm，而且，花纹顶部要平，磨绒后，沟部粒面和顶部绒面相间，并在磨绒前适当喷毛孔封闭剂，二次染色后，增加了花纹顶部与底部的颜色对比度，使服装增加美感。

3）磨绒 磨绒方法要轻踩长送，用0号砂布在通过式磨革机上从尾至头一次磨成，使绒毛短细而均匀。

2.6.2 印花革

猪革印花适于服装革和鞋面革，既可以粒面印花，也可以绒面印花，有以下两种方法。

1）不移膜印花 直接在皮革上丝网印花，印花的好坏直接决定于印花浆与皮革的黏着性能和着色材料。用皮革涂饰材料可以调配出性能较好的印花浆。台湾腾达公司的涂料印花色浆按色浆0.5、珍珠膏0.5、邦浆8、助剂1比例配伍对绒面革印花，有较好的立体效果，而且黏着牢度良好，颜色遮盖力佳，干燥速率快，手感好，清洗丝网容易。

2）移膜印花 将甲苯溶解的不干胶均匀刮在操作平台上，把皮革固定在操作平台上，用转印墨和丝网板在皮革上印花，干燥后，皮革上覆盖一张大小合适的转印膜，在平板熨革机上高温高压下压膜，冷却后静置12 h，快速撕去革面上的转印膜，转鼓摔软，摔去非印花部位的色彩，使革面显示出多姿多彩的花型。

2.6.3 扎染革

扎染多用于猪服装革和装饰革。工艺路线；复鞣后的粒面剖层革，中和→预加脂→搭马→扎花→染色→二次加脂，以后按服装革工艺整饰，但必须喷清光。

1）扎染方法 有叠法、绑法、穿法三种，也可将三种方法结合起来，达到浑然一体的效果。

叠法：将皮革重重叠叠成不同花型，如圆朵六瓣花、八瓣花、椭圆形锯齿花、云朵花等等；

绑法：用绳子将皮革随意绑起来，成条状、竹林、圆圈等；



穿法：用针线将画在皮革上的花模图案穿起来用皮筋扎紧，如四瓣花、三角花、五瓣花、树叶花等。

第四种方法是将前述三种方法配合起来，将叠、穿、绑同时用于皮革上，使整张革图案交错，动中有静，静中有动。

2）染色　颜色搭配比较考究，有较活泼的，也有比较稳重的；有反差大的，也有和谐的。如白-黄-棕；白-浅绿-深绿；白-红-黄-黑；白-黄-白-蓝；黄-深棕；黄-深蓝等。用得较多的染色方法是扎—染—绑—套染。

3）整饰　按服装革方法整饰，但补伤和涂饰不得用颜料膏和其他着色材料，一般是只喷清光。

2.6.4　蜡染革

蜡染适用于猪正面服装革和装饰革，关键技术是图案设计、熔蜡、上蜡、染色、脱蜡。

1）图案设计　服装革的图案应具整体性，易于制版，重复性好；装饰革图案应具抽象性、个异性，线条应粗犷，色彩简洁明快。

2）熔蜡　蜂蜡30%、石蜡70%，温度85℃，蜡纹明显，黏着性好，较易脱蜡。

3）上蜡　蜡熔化后降温至65～70℃上蜡效果好。上蜡方法有刷蜡、池浸蜡、帘幕上蜡、喷涂蜡和辊涂蜡，后3种方法可先制版，然后上蜡，适合现代化大生产。

4）染色　蓝湿革轻复鞣中和后，进行第一次染色（染底色），坯革干至8成后涂蜡，第二次静态套染。套染温度要低于蜡的熔化温度（56～59℃）。

5）脱蜡　转鼓摔软脱蜡，未脱掉的蜡可以用溶剂法脱去。

蜡染后可按服装革的工艺整饰，但涂饰时只能喷清光。

2.7　底革

猪底革分为内底革和外底革，使用的原料皮大多是大、厚而面粗的猪皮。传统工艺采用灰碱脱毛、纯植鞣方法。我国采用酶脱毛代替灰碱脱毛以消除硫化钠的污染，同时用铬预鞣，栲胶主鞣方法。

2.7.1　内底革

（1）工艺流程

组批⟶浸水⟶去肉⟶修边⟶称重⟶脱脂⟶水洗⟶拔毛⟶碱膨胀⟶水洗⟶酶脱毛⟶水洗⟶剖层⟶称重⟶水洗⟶浸酸⟶铬预鞣⟶水洗⟶中和⟶水洗⟶植鞣⟶退鞣⟶水洗⟶漂洗⟶挤水⟶称重⟶加油⟶挂晾⟶伸展⟶干燥⟶堆置⟶回潮⟶滚压⟶干燥

（2）主要工艺条件

1）碱膨胀　水200%，烧碱1.7%～1.8%，温度20℃，总共浸碱18～20 h。

2）酶脱毛　水100%，温度38℃，硫酸铵3%，2709蛋白酶（50 000 U/g）1%，转动3.5～3 h。

3）浸酸、铬预鞣　水100%，温度20℃，食盐8%，硫酸2%，转动8～10 h。然后倒去一半浸酸液，加KMC-Ⅱ 3.5%，转动4 h，小苏打0.4%，转2 h，检查pH值3.8～4.0。

4）植鞣　采用池鼓结合。先在吊池中，第1池鞣液浓度30°Bk，温度30～35℃，pH值4.0～5.0，吊1 d。第2～7池，鞣液浓度75°Bé，温度、pH值与第1池相同，每池吊1 d。吊鞣共7 d。最后静置1 d，再进行鼓鞣。每个吊池鞣两批皮后需更换新鞣液。鼓鞣鞣液为剖层皮重的300%，浓度85°Bé，温度35℃，pH值3.6，转鼓转速4 r/min，连续转动48 h。然后将鞣液浓度提升至100°Bé，转动鞣制72 h。静置24 h。

5）加油填充采用植物油、矿物油和鱼油混合的生油表面施油以防止反栲和裂面。再加氯化钡和葡萄糖作为填充剂。

2.7.2　外底革

（1）工艺流程

组批⟶称重⟶水洗⟶脱脂⟶水洗⟶拔毛⟶浸碱⟶水洗⟶表面脱碱去肉⟶挑选⟶称重⟶脱碱⟶水洗⟶浸酸⟶去酸⟶植鞣⟶堆置⟶退鞣漂洗⟶挤水⟶称重⟶加油⟶挂晾⟶伸展⟶挂晾⟶堆置⟶回潮⟶压光⟶滚压⟶干燥

（2）主要工艺条件

1）碱碱法脱毛膨胀　硫化钠（60%）3%～3.5%，水200%，温度18～22℃，液碱（30%）4%，总浸碱时间18～20 h。

2）植物速鞣采取浸酸、滚硝、转鼓鞣制3 d，总共4 d。栲胶总用量为碱皮重35%，栲胶配比为橡:落叶松:杨梅＝2:2:6。

3　工艺举例

3.1　湿加工工艺

3.1.1　绵羊型猪正面服装革

绵羊型猪正面服装革工艺见表7.3-1

表7.3-1　绵羊型猪正面服装革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
1	组批	猪盐湿皮面积在1 m² 以上					按大小、厚薄分档
2	去肉						
3	称重						作为以下工序用料依据
4	浸水	水	150	18～20	3 h		
5	去肉						“四刀法”，露出油窝
6	称重						作为以下工序用料依据
7	脱脂	水	150	25～30	120		
		纯碱	3.5				
8	水洗	水	100	25～30	30		
9	脱脂	水	150	25～30	90		
		纯碱	1.0				
		脱脂剂	1.0				



续表 7.3-1

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
10	水洗	水	100	25~30	20		
11	拔毛						在拔毛机上进行
12	臀部涂酶	1398蛋白酶	0.3	25~30	72 h		
		胰酶	0.3				
		锯末	1.0				
		硫酸铵	0.3				
13	浸碱脱毛	水	50	18~22			
		硫化钠	28~30（g/L）		60~90		
		水	200~250		16~18 h		转停结合，少转多停
14	水洗	水	100	18~22	30		流水洗
15	剖层						
16	脱灰碱	水	150	18~22			
		氯化铵	1.0		60		
17	臀部涂碱		110~120（g/L）		16~18 h		
18	复灰	水	150	18~22	16~18 h		间歇转动，多停少转
19		熟石灰粉	8.0				
		渗透剂 JFC	0.3		16~18 h		
20	水洗	水	100	18~22	30	流水洗	
21	脱灰	水	150	18~22			
		氯化铵	1.5				
		盐酸	0.5		60~90		
22	软化	水	150	35~37			转停结合
		胰酶	0.25				
		1398蛋白酶(4万单位)	0.2		4~5 h		
23	浸酸	水	100	18~22			
		甲酸	1.0				
		硫酸	1.6		转2 h，停4 h	2~2.2	
24	铬鞣	浸酸废液	100	18~22			
		阳离子加脂剂	1.0		10		
		铬液（*B*=0~5%）折红矾	2.2				
		红矾钠	1.1		120		
		硫代硫酸钠	5.0		15×6+120		
		水（65~70℃）	100	38~40	120	<4.0	停鼓过夜，次晨转20 min
25	搭马				24 h		
26	挤水、削匀	厚度 0.6~0.65 mm（双层）					
27	复鞣	水	150	35~40			
		KS-1	3.0		120		
		铬粉（*B*=38%~40%）	2.0		120		停鼓过夜，次晨转20 min

续表 7.3-1

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
28	中和	水	200~300	35~40			
		碳酸氢铵	1.8		30		
		ART-Ⅰ	2.0				
		ART-Ⅱ	2.0		60	5~5.5	全透
29	染色加脂	水	200~250	50~55			
		染料	*X*		60		
		SCF	4.0				
		SE	4.0				
		L-3	2.0				
		HG-B	2.0		60		
		甲酸	1.0		30		
		TA	3.0		60		

3.1.2 弹性型猪正面服装革

弹性型猪正面服装革湿加工工艺见表 7.3-2。

表 7.3-2 弹性型猪正面服装革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
1	组批	猪盐湿皮面积在 1 m^2 以上					
2	去肉						在去肉机上进行
3	称重						作为以下工序用料依据
4	水洗	水	100	18~20	20~30		流水洗，洗清为止
5	脱脂	水	50~100	25~28			
		纯碱	3.5				
		洗洁精	0.5		90		
6	水洗	水	100	18~22	30~40		流水洗
7	脱脂	水	50~100	25~28			
		纯碱	3.5				
		洗洁精	0.5		90		
8	拔毛						在拔毛机上进行
9	浸水	水	80~100		浸泡过夜		淹没皮
10	浸灰碱	水	200	22~24			转 90 min，停 60 min，转 60 min，停 60 min，转 30 min，停鼓过夜，次晨转 30 min
		硫化钠	3.2				
		硫氢化钠	0.2				
		渗透剂 JFC	0.3				
		熟石灰粉	6.0				
11	水洗	水	100		20~30		流水洗
12	称重						作为以下工序用料依据
13	臀部涂碱	水	100 kg		18~20 h		调成糊状，涂于臀部和背脊线肉里，堆置
		烧碱	10 kg				
		硫氢化钠	1 kg				
		渗透剂 JFC	1 kg				
		熟石灰粉	适量				



续表 7.3-2

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
14	复灰（池中）	水	300		18～20 h		每 6 h 人工翻动一次，复灰液重复利用，以后间隔 2 h 鼓皮加入石灰 20 kg、硫氢化钠 2 kg、浸灰助剂 F 2 kg、每 10～15 h 鼓皮后重新配制
		熟石灰粉	300～350 kg				
		硫氢化钠	20～45 kg				
		浸灰助剂 F	20～35 kg				
15	水洗	水	100		2～3 h		
16	脱灰	水	150	18～22			
		硫酸铵	2～4.2		60		脱净
17	水洗	水	100		40～60		流水洗，洗清为止
18	软化	水	100	38～40			
		胰酶	0.15				
		硫酸铵	0.5				
		平平加	0.2		2～3.5 h		
		洗洁精	0.6		30		
19	水洗	水	100	18～22	10		
20	浸酸	水	80～100	18～22			
		食盐	8.0		20		
		醋酸	0.5				
		硫酸	1.2～1.4		120	3.5～3.0	停鼓过夜，次晨转 30 min
21	铬鞣	浸酸废液	2/3				
		阳离子加脂剂	1.0		30		
		铬液（折红矾）	3.0		60		
		醋酸钠	1.0		60		
		水（50～60℃）		40±2	60		
		小苏打	1.6～1.8		30×(6～8)+5～8 h		停鼓过夜，次晨转 30 min
22	搭马						
23	挑选分类						
24	挤水、摔软						
25	剖层	厚度 0.6～0.65 mm（单层）					
26	削匀	厚度 0.55～0.6 mm（单层）					
27	称重						作为以下工序用料依据
28	水洗	水	100	18～22	20		流水洗
29	脱脂	水	200～250	40～45			
		平平加	0.2		30		
30	水洗	水	100	18～22	20～30		流水洗
31	复鞣		200～250	35～40			
		铬液（折红矾）	1.5		60～90		
		醋酸钠	1.0		60		
		小苏打	0.2～0.4		60		
		ART-Ⅱ	2.0		60	4～4.2	停鼓过夜，次晨转 30 min



续表 7.3-2

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
32	水洗	水	100	18~22	20		流水洗
33	中和	水	200~250	18~22			
		碳酸氢铵	1.8		30		
		ART-Ⅰ	2.0		60		
34	水洗		100		30~40		流水洗
35	染色加脂	水	200~250	55~60			染料和加脂剂用热水搅在一起
		棕色：					
		酸性媒介棕	1.5				
		酸性黑	0.3				
		直接深棕	0.5				
		CNS	6.0				
		FG-S	5.0				
		SCF	4.0				
		软皮白油	2.0		60		
		甲酸	1.5		30		
		黑色：					
		直接耐晒黑	1.7				
		酸性黑	1.0				
		酸性橙	0.05		60		
		铬液	3.0		20		
		甲酸	0.5		30		
		换水	200~250	55~60			
		FG-S	5.0				
		CNS	6.0				
		SCF	4.0				
		软皮白油	2.0		60		
		甲酸	1.0		30		

3.1.3 薄型猪正面服装革

薄型猪正面服装革湿加工工艺见表 7.3-3。

表 7.3-3 薄型猪正面服装革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
1	组批	猪盐湿皮面积在 1 m^2 以上					
2	去肉						
3	称重						作为以下工序用料依据
4	浸水	按服装革进行					
5	脱脂						
	第一次	水	250	38~40			
		渗透剂 JFC	0.3				
		碳酸钠	3.5		2 h		
	第二次	水	250	38~40			
		脱脂剂	1.0				
		氢氧化钠（30%）	0.15		1.5 h		



续表 7.3-3

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
6	水洗			18~20	10~15		流水洗
7	涂酶	胰酶	0.15				
		1398 蛋白酶	0.25				
		麦麸	0.6		24~48 h		糊状，涂臀部
8	浸灰碱	水	80	20~22			加石灰膏后，转 2 h，停 1 h，转 5 min，以后每 1 h 转 5 min，停鼓过夜
		硫化钠	3.0		1 h		
		石灰膏	20				
		水	120		18~20 h		
9	称重						作为以下工序用料依据
10	水洗					9~10	流水洗
11	脱灰碱	水	100	30~35			
		氯化铵	2.5				
		盐酸	0.2		1.5 h		脱净
12	浸硝	水	0				
		元明粉	10.0				
		平平加	0.5		1 h		
13	挤水伸展						
14	剖层	厚度 1.0~1.1 mm（双层）					剖层前先肉里补伤
15	削匀	厚度 0.8 mm（臀部） 1.0 mm（腹边部）					
16	水洗			20~22	20		流水洗
17	软化	水	150	36~38			
		胰酶	0.2				
		1398 蛋白酶	0.15				
		平平加	0.5		2~3 h		
18	水洗	水	100	30~35	20		
19	浸酸	水	100	20~22			
		醋酸钠	1.8	15			
		硫酸	2.3		3 h	2.3~2.4	停鼓过夜，次晨转 30 min
20	铬鞣	浸酸废液	100				
		阳离子加脂剂	1.0		30		
		铬粉（$B=33\%$） （Cr_2O_3 23%~26%）	7		3 h		
		硫代硫酸钠	2.0		1 h		
		纯碱	2.2		30×3	3.8~4.0	
		水（65℃）	80	38~40	3~4 h		停鼓过夜
21	搭马				24 h		
22	挤水						
23	削匀	厚度 0.7~0.75 mm（双层）					



续表 7.3-3

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
24	称重						作为以下工序用料依据
25	水洗			20~22	20		流水洗
26	回软	水	400	36~38			
		平平加	0.5		40		
27	复鞣	水	250	40~42			
		甲酸	0.15		30		
		铬粉(Cr_2O_3 23%~25%) $B=42\%\sim45\%$	4		60		
		ART-Ⅰ	1.0				
		ART-Ⅱ	2.5		80		
		甲酸	0.8		40+2 h	4.5±0.1	
28	水洗			20~22	20		流水洗
29	中和	水	2.0	32~35			
		碳酸氢铵	1.5		40		全透
30	水洗			20~22	20		流水性
31	染色加脂	水	150	50~55			
		染料	X		40		
		SE 加脂剂	6.0				
		亚硫酸化鱼油	1.5				
		L—2 加脂剂	3.0				
		905 加脂剂	4.0				
		润革油	3.0		1.5 h		
		甲酸	0.8		30	4.2~4.3	
		水	适量	40~42			
		ART-Ⅰ	1.0				
		ART-Ⅱ	1.5		60		
		醋酸	1.0		30	4.5±0.1	水洗，出鼓

3.1.4 猪正面服装革（清洁工艺）

猪正面服装革湿加工清洁工艺见表 7.3-4。

表 7.3-4 猪正面服装革清洁工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	猪盐湿皮面积在 1 m^2 以上					
2	去肉						
3	称重						作为以下工序用料依据
4	浸水	按服装革进行					
5	脱脂	（略）					
6	液酶	食盐	5.0		20		
		1398 蛋白酶	0.3~0.5		30	7.8~8.9	
7	涂酶	166 蛋白酶	0.3				
		1398 蛋白酶	0.2				
		胰酶	0.3~0.35		48~72 h		涂臀部



续表 7.3-4

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
8	水洗			18～20	30		流水洗
9	浸灰碱	浸灰碱废液	250	18～20			加 NUE 0.6 MPX 后转 60 min，停 60 min 以后转 15 min，停 60 min，重复 4 次，停鼓过夜，次晨转 20 min，测硫化钠 1.5～2.0 g/L
		硫化钠	5～6 g/L				
		浸灰助剂	0.3～0.5				
		熟石灰粉	4.0		60		
		熟石灰粉	4.0		15		
		NUE 0.6 MPX	0.05		12～14 h		
10	水洗	按服装革					
11	剖层						
12	脱灰碱	按服装革					
13	软化	水	80	30～32			
		氯化铵	0.4				
		胰酶	0.06～0.08				
		Greasex 50 L	0.015～0.02		4～6 h	7.8～8.7	停鼓过夜
14	水洗	水	100	25～30	25～30		
15	浸酸	常规大浸酸				2.3～2.5	
16	初鞣	浸酸废液	2/3	20～22		2.3～2.5	
		阳离子加脂剂	0.5				
		KRI	1.5		60	3.0～3.2	
		KMC-2（$B=33\%$）	5.0		90		
		KMC-2（$B=42\%$）	3.5		150		
		水（65℃）	150～200	38～40	120	3.7～3.8	
17	搭马				24 h		
18	挤水						
19	削匀	按规定厚度					
20	回软	按常规					
21	复鞣	水	150	40～42			
		KMC—2（$B=42\%$）	5.0		40		
		亚硫酸化鱼油 FOA	1.0				
		ART-Ⅰ	1.0				
		ART-Ⅱ	2.0		40+60	4.0	停鼓过夜
22	水洗	按常规					
23	中和	水	150	28～32			
		PAK-N-C	2.0				
		甲酸钠	2.0				
		ART-Ⅰ	0.5				
		ART-Ⅱ	1.0				
		两性加脂剂	2.0				
		HPH					
		L-3	1.0		30		
24	水洗	按服装革					



续表 7.3-4

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
25	染色加脂	水	250	45～50			
		稀土染色助剂 KRD-Ⅱ	0.5		15		
		染料	*X*		30		
		HPH	3.5				
		801 加脂剂	0.8				
		SCF	1.5				
		亚硫酸化羊毛脂 DM	0.5				
		复合型加脂剂 DF	0.7				
		甲酸	0.5		10×2+30	4.5～4.8	
		染料	*Y*		30		
		KRD-Ⅱ	0.8		30		
		甲酸	1.2～1.5		20×2+40	3.9～4.0	
		HS 多功能复鞣剂	3.0		60		流水洗，出鼓

3.1.5 猪细绒服装革

猪细绒服装革湿加工工艺见表 7.3-5。

表 7.3-5 猪细绒服装革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	猪盐湿皮面积在 1 m² 以上					
2	去肉						
3	称重						
4	水洗	水		18～20	20		流水洗
5	浸水	水	200	18～20	5～6 h		
		渗透剂 JFC	0.5				
6	脱脂	水	150	30～32			
		纯碱	2.0				
		烧矸	0.2		90		
		水	150	30～32			
		纯碱	0.5				
		脱脂剂	2.0				停鼓过夜
7	拔毛						在拔毛机上进行
8	滚盐	食盐	5.0		60		
9	臀部涂碱	硫化钠	70～90 g/L				
		熟石灰粉（浓度）	20°Bé		20～24 h		
10	浸灰碱	水	50	18～20			加入石灰粉后转 2 h，转 30 min，停 30 min，转 30 min，停 30 min，以后每 1 h 转 10 min，共 4 次，停鼓过夜，次晨转 30 min 水洗
		食盐	4.0				
		氯化钙	0.5		15		
		硫氢化钠	1.0				
		硫化钠	3～3.5				
		平平加	适量				
		渗透剂 JFC	适量		3.5 h		
		水	200				
		熟石灰粉	10		2 h+30×2 总 20 h		



续表 7.3-5

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
11	脱灰碱	水	150	18~20			
		氯化铵	1.0				
		盐酸	0.5		60		
12	臀部涂碱	硫化钠	120 g/L				
		熟石灰粉（浓度）	20°Bé		18~20 h		
13	复灰	水	200				间歇转动，总转动时间 5 h
		硫化钠	0.6				
		烧矸	0.5				
		熟石灰粉	8.0				
		渗透剂 JFC	适量				
		平平加	适量				
		脱脂剂	适量				
		葡萄糖	适量		20 h		
14	水洗						充分流水洗
15	脱灰	水	150	18~20			
		氯化铵	2.2				
		脱脂剂	0.8				
		平平加	0.15		60		
16	软化	水	100	35~36			
		胰酶	0.1				
		1398 蛋白酶	0.05				
		平平加	0.15				
		渗透剂 JFC	0.1				
		硫酸铵	0.5				转 3 h,停 3 h，水洗
17	浸酸	水	100	18~20			
		食盐	8.0				
		硫酸	1.9				
		甲酸	0.5		2 h	1.4~1.5	
		醋酸钠	0.8		30	3.5~3.6	
		阳离子加脂剂	1.0		30	3.3~3.4	
18	铬鞣	按常规					
19	搭马				24 h		
20	挤水						
21	削匀						
22	复鞣	水	150				
		戊二醛	4.0		60		
		阳离子加脂剂	1.0		30		
23	挤水、摔软						
24	磨革						摔软后 100# 砂纸磨臀部；150# 砂纸磨腹边、头部，最后 180# 砂纸由前向后磨一次



续表 7.3-5

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
25	回软	按服装革					
26	染色加脂	按服装革，加脂后加					
		ART-Ⅰ	2.0				
		ART-Ⅱ	2.0		60～90		

3.1.6 猪反绒服装革

猪反绒服装革湿加工工艺见表 7.3-6。

表 7.3-6 猪反绒服装革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
1	组批	猪盐湿皮面积在 1 m² 以上					
2	去肉						
3	称重						作为以下工序用料依据
4	水洗			18～20			流水洗，洗清为止
5	脱脂	水	50～100	25～28			
		纯碱	2.5				
		洗洁精	0.5		90		
6	水洗						流水洗
7	脱脂	水	50～100	25～28			
		纯碱	2.5				
		洗洁精	0.5		90		
8	浸水	水	800～1 000		12 h		浸泡过夜
9	水洗、拔毛						
10	浸灰碱	水	200	22～24			加石灰后，转 90 min，停 60 min，转 60 min，停 60 min，转 30 min，停鼓过夜
		硫化钠	3.2				
		硫氢化钠	0.2				
		渗透剂 JFC	0.3				
		熟石灰粉	6.0		16～18 h		
11	水洗				20～30		流水洗
12	称重						作为以下工序用料依据
13	臀部涂碱	水	100 kg				
		烧矸	10 kg				
		硫氢化钠	1 kg				
		渗透剂 JFC	1 kg				
		熟石灰粉（浓度）	22°～24°Bé		18～20 h		
14	复灰	水	300				在浸灰池中进行，以后每鼓皮加石灰 20 kg，硫氢化钠 2 kg，浸灰助剂 F 2kg。复灰池中浆液每 10～15 鼓皮重新配一次
		熟石灰粉	300～350 kg				
		硫氢化钠	20～45 kg				
		浸灰助剂 F	20～35 kg				
15	水洗			18～20	2～3 h		流水洗
16	脱灰	水	150	18～20			
		硫酸铵	2～2.3		60		
17	水洗			18～20	40～60		流水洗



续表 7.3-6

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
18	软化	水	100	38～40			
		胰酶	0.15				
		硫酸铵	0.5				
		平平加	0.2		2～3.5 h		
		洗洁精	0.6		30		
19	水洗			18～20	20～30		流水洗
20	浸酸	水	80～100				
		食盐	8.0		20		
		醋酸	0.5				
		硫酸	1.2～1.4		120		停鼓过夜，次晨转 30 min
21	油预鞣	在浸酸废液中进行					
		阳离子加脂剂	1.0		30		
22	铬鞣	铬液	14		60		
		醋酸钠	1.0		60		
		水（50～60℃）	100	40～42	60		
		小苏打	1.6～1.8		30×6～8 +5～8 h		停鼓过夜，次晨转 30 min
23	搭马				24 h		
24	挤水伸展						
25	削匀	厚度 0.6～0.65 mm（单层）					
26	称重						作为以下工序用料依据
27	水洗						流水洗
28	脱脂	水	200～250	40～45			
		平平加	0.5				
		草酸	0.5		30		
29	水洗			18～20	20～30		流水洗
30	复鞣	水	200～250	35～40			
		铬液	6.0				
		醋酸钠	1.0		90		
		小苏打	0.2～0.4		120		停鼓过夜，次晨转 30 min
31	水洗			18～20	20		流水洗
32	中和	水	200～250	40～45			
		小苏打	1.0				
		醋酸钠	1.0				
		FG-S 加脂剂	3.0		60	6～6.5	水洗，出鼓

3.1.7 耐水洗猪反绒服装革

耐水洗猪反绒服装革湿加工工艺见表 7.3-7。

表 7.3-7 耐水洗猪反绒服装革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	磨革后的蓝湿坯革					
2	称重						作为以下工序用料依据



续表 7.3-7

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
3	水洗						
4	漂洗	水	150	30			
		草酸	0.5		20		
5	水洗			18~20	20		流水洗
6	复鞣	水	150				
		改性戊二醛	3.0		60		
		含铬复鞣剂	3.0		120	4.0±0.2	停鼓过夜
7	水洗			18~20	20		
8	中和	水	150	30			
		醋酸钠	1.5				
		碳酸氢铵	1.5		60	6~6.5	
9	水洗						
10	增色	水	150	50			
		增深剂 DW-301	1.0		60		
11	水洗						
12	染色加脂	水	200	50			
		活性染料	1.5		60		
		硫酸钠	0.5		10		
		硫酸钠	0.5		10		
		结合型加脂剂 SCF	5.0				
		磷酸化加脂剂 PF	5.0				
		防水加脂剂 WP	5.0		60		
		甲酸	1.0		30		
13	水洗						
14	固定	水	150	35			
		含铬复鞣剂	1.5		20		
		含铬复鞣剂	1.5		40		

3.1.8 猪白色运动鞋软面革

猪白色运动鞋软面革湿加工工艺见表 7.3-8。

表 7.3-8 猪白色运动鞋软面革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批						
2	去肉						
3	称重						作为以下工序用料依据
4	浸水	按服装革					
5	脱脂	水	150	30~35			
		纯碱	3.0				
		平平加	0.3		1.5 h		
6	水洗						
7	拔毛						



续表 7.3-8

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
8	浸灰碱	水	50	18～20			加入烧矸后转 20 min，以后每 1 h 转 5～10 min，共 4 次后，停鼓过夜，次晨转 30 min
		硫化钠	3.1		1～1.5 h		
		熟石灰粉	2.0				
		渗透剂 JFC	0.3		0.5 h		
		水	200				
		烧碱（30%）	1.0		16～18 h		
9	剖层						
10	称重						作为以下工序用料依据
11	臀部涂碱	硫化钠	110～120 g/L		16～18 h		堆置过夜
		熟石灰粉	适量				
12	复灰	水	200～250	18～20			
		熟石灰粉	3～5				
		平平加	0.3		16～18 h		次晨转 30 min
13	水洗			18～20			充分流水洗
14	脱碱	水	150	18～20			
		硫酸铵	1.5				
		盐酸	0.2～0.4		75		
15	水洗				20		流水洗
16	软化	水	150	36～37			
		胰酶	0.12				
		1398 蛋白酶	0.4				
		硫酸铵	0.5				
		洗涤剂	0.2		3～4 h		
17	水洗	水	100	30～32	20		
18	浸酸	水	100	18～20			
		甲酸	0.5		20		
		硫酸	1.2		40		停鼓过夜
19	鞣制	废浸酸液	全部				
		甲醛	4～6		1.5 h		
		小苏打	0.5～0.6		5～6 h	7.8～8.2	停鼓过夜
		硫酸	1.0				
		铬粉（Cr_2O_3 23%～26%）（B=40%～42%）	6.0				
		明矾	2.7				
		醋酸钠	1.0		2～3.5 h		
		白云石	0.5		1 h		
		大苏打	3～5		15×6+2 h	<3.8	
		合成鞣剂 WLJ-1	1.0		2 h		停鼓过夜，次晨转 30 min
20	挤水、削匀	厚度 0.8～0.9 mm（单层）					
21	称重						
22	漂洗	水	150	38～40			
		高锰酸钾	0.4		15		
		草酸	0.5		20		



续表 7.3-8

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
23	中和	水	150				
		碳酸氢铵	1.0				
		醋酸钠	0.5		1 h	4.2～4.5	
24	复鞣	水	100	45			
		ART-Ⅰ	2.0		40		
		阳离子加脂剂 WLT-Ⅰ	3.0				
		酸性橙Ⅱ	0.002		1 h		
25	加脂	水	150	50～55			
		WLT	1.0		1.5 h		
		加脂剂	5～7		1.5 h		
		阳离子加脂剂	1.0		20		
		钛白粉	0.8		20		

3.1.9 猪皱纹箱包革

猪皱纹箱包革湿加工工艺见表 7.3-9。

表 7.3-9 猪皱纹箱包革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批						
2	去肉						
3	称重						作为以下工序用料依据
4	水洗	水	150	30～35	10		
5	脱脂	水	200	30～35			
		纯碱	1.5				
		脱脂剂 DEG	0.6		60		
6	水洗			30～35	5		流水洗
7	脱脂	纯碱	1.2				
		DEG	0.6		30		
		水	100		30～35		转 30 min，停 60 min，转 30 min
8	水洗			30～35	10		流水洗
9	拔毛						
10	臀部涂碱	氢氧化钠（浓度）	15°Bé	23～25	24 h		
		硫化钠（浓度）	调至 30°Bé				涂粒面
11	浸灰	水	50	18～20			第二次加水后，转 40 min，停 60 min，转 20 min，停 120 min，转 10 min，停鼓过夜（13～14 h），次晨转 20 min，流水洗 5 min
		硫氢化钠	2.0				
		硫化钠	1.0		40		
		水	100				
		石灰膏	6.0				
		浸灰助剂 F	1.0				
12	剖层	厚度 3.0～3.2（双层）					



续表 7.3-9

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
13	臀部涂碱	氢氧化钠（浓度）	15°Bé				
		石灰膏	调至 30°Bé		24 h		涂肉面
14	复灰	水	150	18～20			转 30 min，停 3 h，转 30 min，停鼓过夜（16～18 h），次晨转 30 min
		石灰膏	10				
		浸灰助剂 F	1.0				
15	水洗	闭洗		18～20	10×2		
		流水洗		18～20	30		
16	脱灰	水	50				
		硫酸铵	1.8				
		甲酸	0.5		60		脱净
17	水洗			35～40	15		流水洗
18	软化	水	80	38～40			
		胰酶	0.3				
		硫酸铵	0.5		2 h		
		脱脂剂 DEG	0.5		30		
19	水洗			30～35	15～20		流水洗
				18～20	15～20		流水洗
20	浸酸	水	50	18～20			加食盐转 10 min，加完酸后转 30 min，停 60 min，转 30 min，停鼓过夜，次晨查 pH 值
		食盐	8.0		10		
		甲酸	1.0				
		硫酸	1.2			2～2.2	
21	搭马				24 h		
22	起皱	橡碗栲胶	20		60		
23	水洗			18～20	5		流水洗
24	铬鞣	水	50	18～20			
		铬液（$B=40\%$）	8.0		2 h		全透
		小苏打	1.5		60		补加 70℃ 热水后，转 60 min，停 2 h，转 20 min
		水（70℃）	100	50			
25	搭马				24 h		
26	挤水伸展						
27	剖层	厚度 1.8 mm（双层）					臀部 1.6 mm（双层）
28	称重						作为以下工序用料依据
29	中和	水	100	38～40			
		小苏打	1.0				
		中和剂 DC	1.0		60		
30	水洗	闭洗		48～50	20		
		流水洗		48～50	5		
31	加脂	水	100	50～55			
		加脂剂 CNS	4.0				
		加脂剂 MS-1	3.0				
		柔软剂	1.0		60		
		甲酸	0.7		30		



3.1.10 猪摔纹箱包革

猪摔纹箱包革湿加工工艺见表 7.3-10。

表 7.3-10 猪摔纹箱包革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	铬鞣	浸酸裸皮					
		浸酸废液	2/3				
		铬液（$B=40\%$）	6.0		60		
		小苏打	1.2		20×4+60		停鼓过夜，次晨转 30 min
2	搭马				24 h		
3	挤水伸展						
4	剖层	厚度 2.0 mm（双层）					
5	削匀	厚度 1.8 mm（双层）					臀部 1.6 mm（双层）
6	称重						
7	脱脂	水	100	38~40			
		脱脂剂 DEG	0.6				
		甲酸	0.5		30		
8	水洗			38~40	15		流水洗
9	复鞣	水	100	38~40			
		铬液（$B=40\%$）	3.0		1.5 h		
		小苏打	1.0		20×2+60		停鼓过夜
10	水洗			18~20	5~10		流水洗
11	复鞣	水	150	38~40			
		DDS	4.0				
		OST	1.0		60		
12	中和	水	100	30~40			
		甲酸钠	0.5				
		DC	1.0		60		全透
13	复鞣	水	100	38~40			
		CAR-1	1.0				
		CAR-2	2.0		30		
14	水洗			45~50	10		流水洗
15	染色加脂	水	100	50~55			
		染料	2.0		20		
		CNS	3.0				
		MS-1	3.0				
		6A	1.0		50		
		甲酸	0.8		30		
16	水洗			18~20	15~20		流水洗

3.1.11 猪苯胺沙发革

猪苯胺沙发革湿加工工艺见表 7.3-11。

表 7.3-11 猪苯胺沙发革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批						



续表 7.3-11

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
2	去肉						
3	称重						作为以下工序用料依据
4	浸水	按服装革					
5	脱脂	按服装革					
6	脱毛	水	80	18～20			第二次加水后，转 60 min，停 1 h，以后每 1 h 转 10 min，共 3 次，停鼓过夜，总时间 16～18 h
		硫化钠	2.5×1/2				
		渗透剂 JFC	0.3				
		浸灰助剂	0.5		60		
		硫化钠	2.5×1/2		60		
		石灰膏	8～10		20		
		水	220		总 16～18 h		
7	复灰	水	300～350	18～20			转 60 min，停 60 min，以后每 1 h 转 5 min，共 3 次停鼓过夜
		纯碱	0.2				
		石灰膏	5.0		16～18 h		
8	剖层	厚度					
		臀部 1.5～1.6 mm（单层）					
		边腹 1.2～2.2 mm（单层）					先剖臀部，后剖层
9	臀部涂碱	硫化钠	9 kg				
		熟石灰粉	40 kg				
		渗透剂 JFC	0.175 kg				
		水	调至 20°～24°Bé				
10	水洗						
11	脱灰	水	200	18～20			
		氯化铵	2.0				
		渗透剂	0.5		60～90		
12	水洗						
13	软化	水	80～100	28～30			
		氯化铵	0.6				
		Oropon OO	0.33				
		桂花牌脱脂剂 GT101	0.25				
		平平加	0.05		6 h	7～9	停鼓过夜
14	水洗	闭洗	150	30	20		
		流水洗		18～20			洗净为止
15	浸酸	水	100	18～20			
		食盐	8		10		
		甲酸	0.23		20		
		硫酸	0.5		40	3.5～2.8	停 4 h，转 10 min
16	鞣制	浸酸废液	2/3				
		阳离子加脂剂	0.5		30		
		KMC（自碱化）	6.0		120		
		水（70℃）	80	38～40	3～4 h		停鼓过夜



续表 7.3-11

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
17	搭马				24 h		
18	挤水伸展						
19	削匀	厚度 1~1.2 mm（单层）					
20	称重						作为以下工序用料依据
21	复鞣	水	200	40~42			
		戊二醛 GT	3.5		60		
		Retingan RT	2.0				
		Tanigan OS	2.0		90	4.5~4.6	
22	中和	水	200				
		碳酸氢铵	1.5		60	5.5~6.0	全透
23	染色加脂	水	200	50~55			
		染料	*X*		60		
		甲酸	1.0		30		
		加脂剂	*X*		60		
		阳离子加脂剂	0.5		20		

3.1.12 猪植鞣外底革

猪植鞣外底革工艺见表 7.3-12。

表 7.3-12 猪植鞣外底革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	不能制轻革的厚皮					
2	称重						作为以下工序用料依据
3	水洗	水	300	35~40	30		转鼓闭鼓洗 2 次
4	脱脂	水	150	35	50		
		纯碱	3.0				
5	水洗	水	300	32~35	30		再流水洗 20~30 min
6	拔毛						
7	浸碱	水	200	20~22	18~20 h		转动 4 h 后，停鼓 1 h。以后每停 1 h 转动 20 min
		硫化钠（60%）	3~3.5				
		液碱（30%）	4.5				
8	水洗				45		流水洗
9	表面脱碱	水	200	20~22	20		
10	去肉						
11	剖层						
12	称重						
13	水洗	水	300	25~30	40		闭鼓洗 2 次，每次 20 min
14	脱碱	水	150	25~30	3.5~3 h		
		硫酸铵	3				
		硫酸（66°Bé）（1:10）	0.2				
15	水洗	水	300	20~22	40		闭鼓洗 2 次，每次 20 min

续表 7.3-12

序号	工序	材料 名称	材料 用量/份	控制条件 温度/℃	控制条件 时间/min	控制条件 pH值	备注
16	浸酸	水	80	20~22			
		食盐	8		5		
		硫酸（66°Bé）（1:10）	0.5				
		乙酸（1:10）	1.5		4 h	2.9	停鼓过夜，次日转20 min，检查切口，全透。出鼓转到植鞣转鼓（转速5 r/min）
17	滚硝	元明粉	10		5~7 h		干转至完全浸透
18	植鞣	混合栲胶	35				橡碗7%，落叶松7%，杨梅21%。分3次加，第一次加栲胶10%，转动1 h。第二次加栲胶10%、合成鞣剂3号1.2%，转5 h。第三次加栲胶15%，转18 h，停1 h。以后每转5 min停1 h，如此转停结合共计40 h。植鞣时间总共64 h。检查切口颜色一致
		合成鞣剂3号	1.2	<40	64 h	4	
19	堆置				2 d		
20	退鞣						
	第1池	栲液（30°Bé）	500	30	1 d		
	第2池	栲液（7°Bé~8°Bé）	500	30	1 d		
21	漂洗	水	250	45	30~40	3.6~3.8	
		草酸	0.5				
		合成鞣剂1号	1				
22	水洗	水	300	20~22	40		闭鼓洗2次，每次10 min
23	挤水						革含水分55%~60%
24	称重						作为以下工序用料依据
25	加油填充	菜籽油	1	35	60		
		鱼油	0.5				
		50# 机油	0.5				
		氯化钡	1				
		葡萄糖	2				
		防霉剂 A-26	0.4				
26	挂晾						革含水分30%~40%
27	堆置				2 d		
28	伸展						鼓型伸展机将周边延伸平，纹伸开
29	挂晾						革含水分18%
30	回潮						革含水分30%~35%
31	滚压						滚压式压光机将革压平
32	干燥						烘房干燥至革含水分14%~18%

3.1.13 铬-植结合鞣猪内底革

铬-植结合鞣猪内底革工艺见表7.3-13。



表 7.3-13　铬-植结合鞣猪内底革工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	猪盐湿皮					
2	浸水	水	800	常温	1 d		
3	去肉						横向纵向各去一次
4	修边						
5	称重						作为以下工序用料依据
6	脱脂	水	150～200	38～40	1.5～2 h		
		纯碱	3～3.5				
		脱脂剂 DEG	0.5				
7	水洗				1～1.5 h		流水洗
8	拔毛						
9	浸碱	水	200	25	18～20 h		转动 4 h 后停转结合，每停 1 h 转 20 min
		烧碱				1.8	
10	酶脱毛	水	80	38			
		硫酸铵	3.5				
		2709 蛋白酶（5 万单位）	1～1.2		2.5～3 h		要求脱尽大小毛
11	水洗				40		流水洗
12	剖层						厚度 4.0～4.5 mm
13	净面						
14	称重						作为以下工序用料依据
15	水洗				1～1.5 h		流水洗
16	浸酸	水	100	20			
		食盐	8		10		
		硫酸（66°Bé）（1:10）	1.8～2		10 h	3.5	检查 pH 值,要求切口全透
17	铬预鞣	浸酸废液	70				
		KMC-Ⅱ铬鞣剂	3.5		4 h		
		小苏打（1:20）	0.4		2 h	3.8～4.0	小苏打溶解后，分 2 次加入，间隔 30 min
18	水洗				1 h		流水洗
19	中和	水	100	20～22	6 h		纯碱溶解后，分 3 次加入，间隔 30 min，加完后连续转动 5 h 检查中和完全
		纯碱（1:20）	2～2.5			5.0	
20	植鞣	混合栲胶	≈40				
	1 池鞣	栲液浓度（30°Bé～75°Bé）	500	30～35	7 d	4.0～5.0	具体操作请参看 2.7.1 ④植鞣
	2 鼓鞣	栲液浓度（85°Bé～100°Bé）	200	<40	3 d		
21	退鞣						
	第 1 池	栲液（30 °Bé）	500	30	1 d		
	第 2 池	栲液（7°～8°Bé）	500	30	1 d		
22	漂洗	水	200	25	15		
		合成鞣剂 1 号	1～1.5				
23	挤水						



续表 7.3-13

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
24	加油填充	蓖麻油	1	35	40		
		菜籽油	0.5				
		50# 机油	1				
		氯化钡	1				
		葡萄糖	2				
		防霉剂 A-26	0.4				
25	挂晾						挂晾3天，温度由30℃逐渐升温到40℃，使革含水分14%
26	伸展						
27	烘干						
28	回潮						喷热水，堆置过夜
29	滚压						
30	晾干						革含水分14%~18%

3.2 整饰工艺

3.2.1 弹性型猪正面服装革

弹性型猪正面服装革整饰工艺见表7.3-14。

表 7.3-14 弹性型猪正面服装革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	挂晾						至全干
2	摔软				4~5 h		每1h变换一次旋转方向
3	人工拉伸						
4	拉软						在拉软机上进行
5	绷板						
6	修边						
7	补伤	XG-461	90				调成膏状，点补
		CP-201	30				
		蜡乳液	18				
		氨水	适量				
		颜料膏	适量				
8	人工绷皮						
9	喷底	颜料膏	100				喷1次
		渗透剂 JFC	20				
		软1树脂	50				
		LPU-3	200				
		水	630				
10	复补伤	XG-461	90				调成膏状，点补
		CP-201	30				
		蜡乳液	18				
		氨水	适量				
		颜料膏	适量				



序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
11	人工绷皮						
12	揩浆	颜料膏	150				揩 2~3 次
		XG-461	100~150				
		BT-872	100				
		LPU-2	200				
		蜡乳液	50				
		水	350~400				
13	挂晾				2~3 h		
14	喷中层	颜料膏	150				喷 1 次
		XG-461	100				
		BT-872	100				
		LPU-2	200				
		蜡乳液	30~50				
15	挂晾	水	350~400				至全干
16	喷光亮	ASE-1 光亮剂	200				喷 1 次
		滑爽剂	80				
		蜡乳液	80~100				
		甲醛	100				
17	喷手感	滑爽剂	100				喷 1 次
		蜡乳液	100				
		水	800				
18	挂晾						
19	热伸展			70~80			

3.2.2 绵羊型猪正面服装革

绵羊型猪正面服装革整饰工艺见表 7.3-15。

表 7.3-15 绵羊型猪正面服装革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	封底	水	550				喷 1 次
		颜料膏	100				
		PRIMAL SB-100	200				
		Bayderm bottom 10UD	100				
		Euderm WAX E-C	50				
2	底浆	水	250				刷或揩 1 次
		颜料膏	150				
		PRIMAL SB-100	100				
		Euderm WAX E-C	60				
		Euderm compact	80				
		Euderm agent SN-C	50				
		补伤膏 A/6	30				
		XG-463	100				
3	熨平			50	2~3	3	



续表 7.3-15

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
4	摔软				5～6 h		
5	再底涂	水	250				刷或揩1次
		颜料膏	150				
		PRIMAL SB-100	100				
		Euderm WAX E-C	60				
		Euderm compact	80				
		Euderm agent SN-C	50				
		补伤膏 A/6	30				
		XG-463	100				
6	面浆	水	400				喷2次
		颜料膏	150				
		PRIMAL SB-100	100				
		Euderm WAX E-C	50				
		PU-03	150				
		PU-04	50				
7	干燥						
8	光亮	水	450				喷1次
		Isoderm CDP 2013	50				
9	摔软				4 h		
10	手感	Euderm WAX E-C	40				
		Additive 2229W	20				
		非离子滑爽剂	40				
		Isoderm CDP 2013	50				
		水	500～800				
11	干燥						
12	绷板						
13	热熨伸						在热伸展机上进行

3.2.3 猪反绒服装革

猪反绒服装革整饰工艺见表 7.3-16。

表 7.3-16 猪反绒服装革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
1	绷板						至全干
2	修边						
3	磨革	80目砂布磨第一遍					
		180目砂布磨第二遍					从头到尾磨一遍
4	称重						作为以下工序用料依据
5	回软	水	400～600	55～60			
		平平加	0.5		2 h		停鼓过夜，次晨转30 min，水洗
6	染色	水	0				
		黑色：					
		酸性黑	1.4				



序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
6	染色	直接耐晒黑	1.6				
		直接墨绿	0.03				
		棕色：					
		酸性媒介棕	1.0				
		直接深棕	0.20				
		酸性大红	0.5				
		直接枣红	0.05				
		纯碱	0.1		30		
		水（70～75℃）	400～500		40～60		
		铬液	3.0		20		
		甲酸	0.5		30		
7	加脂	水	200～250	60～65			
		深色：FG-S	6.0				
		CNS	6.0				
		软皮白油	3.0		60		
		甲酸	1.0		30	4～4.5	降温，出鼓
		彩色：FG-S	5.0				
		SCF	4.0				
		软皮白油	3.0		60		
		甲酸	0.5		30		降温，出鼓
8	挂晾干燥						至全干
9	静置				24 h		
10	摔软				5～6 h		

3.2.4 猪软鞋面革

猪软鞋面革整饰工艺见表 7.3-17。

表 7.3-17 猪软鞋面革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	挤水伸展						坯革水分 55%
2	真空干燥			90～110	120	600 mmHg	坯革水分 35%～40%
3	堆置				24 h		坯革水分 20%
4	挂晾						
5	静置				24 h		
6	铲软						臀部、背脊线
7	绷板						
8	振荡						
9	熨平						
10	净面	氨水	50				
		酒精	50				
		水	100				
11	点补	4634G-AA					
12	发泡			110～120	3	2～3	平板熨烫



续表 7.3-17

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
13	磨革	600 目砂纸					从头至尾轻磨一遍
14	底涂	阳离子 2833-CP	400				重喷一次，静置过夜
		4681-AK	50				
		9800-PK	50				
		水	300				
15	熨平			70～80	3	80	平板熨烫
16	中涂	水	300				喷 2 次
		9000-PC	100				
		2008-RE	100				
		2350-RE	200				
		4555-AA	50				
17	摔软				2 h		
18	绷板						
19	再中涂						喷中浆 1 次
20	熨烫			70～80	3	8	平板熨平
21	光亮	6016-LA	50				重喷一遍
		6190-LA	50				
		7610-AT	2～3				
		0570-FX	1～2				
		水	100				
22	熨烫			80～90		3～4	通过式熨烫机

3.2.5 白色运动鞋软面革

猪白色运动鞋软面革整饰工艺从挤水伸展至磨革的整理工艺同 3.2.4 猪软鞋面革表 7.3-17 序号 1～13。涂饰工艺如表 7.3-18。

表 7.3-18 白色运动鞋软面革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
14	底涂	1446-UK	100				重喷 1 次，干燥
		5486-DS	300				
15	中涂	水	350				辊涂 2 次
		9211-PC	150				辊轴 6E 号
		4601-AA	50				黏度 22 秒
		4350-AA	50				
		1439-UR	350				
		2008-RE	100				
		0570A-FX	3				
		异丙醇	7				
		4811-AA	*X*				
16	压毛孔			80～90	2～3	8～10	平板压花机
17	再喷中层	同 15					喷涂 1 次
18	顶涂	6711-LO	100				喷涂 1 次
		醋酸丁酯	100				
		7764-AT	5～8				
19	熨烫			90～100		4～5	通过式熨革机，400 r/min



3.2.6 猪皱纹箱包革

猪皱纹箱包革整饰工艺见表 7.3-19。

表 7.3-19 猪皱纹箱包革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	挂晾干燥						烘干至水分 35%
2	摔软				1 h		
3	真空干燥						至水分 25%
4	挂晾干燥						至水分 < 20%
5	底浆	颜料膏	100				揩 1 次，喷 1 次
		软 1 树脂	100				
		软 2 树脂	40				
		蜡液	10				
		水	750				
6	光亮	PU-04	450				
		水	500				
		滑爽剂	50				
7	熨平			70			通过式熨革机

3.2.7 猪摔纹箱包革

猪摔纹箱包革整饰工艺见表 7.3-20。

表 7.3-20 猪摔纹箱包革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	静置	染色加脂后坯革			14 ~ 16 h		
2	真空干燥			90	60	600 mmHg	水分 40%
3	搭马				24 h		
4	挂晾干燥						水分 20% ~ 22%
5	摔软				4 h		
6	人工绷皮						
7	热伸展						在热伸展机上进行
8	揩浆	颜料膏	150				
		XG-461	50				
		PU-03	200				
		中 1 树脂	100				
		软 1 树脂	100				
		蜡液	50				
		水	350				
9	喷浆	同 8					喷 1 ~ 2 次
10	喷光亮	PU-04	200				
		BN 树脂	150				
		10% 酪素液	100				
		软 1 树脂	50				
		蜡	100				
		水	400				
11	熨平			80 ~ 90			通过式熨革机



3.2.8 猪苯胺沙发革

猪苯胺沙发革整饰工艺见表7.3-21。

表7.3-21 猪苯胺沙发革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	挤水伸展						
2	真空干燥						水分40%
3	自然挂晾						至全干
4	静置				24 h		
5	摔软				3～4 h		
6	绷板						
7	补伤	A/6刮补					
8	磨革	180目砂布磨第一遍					
		240目砂布磨第二遍					
9	喷染	染料水	0.5～0.8				
		乙基乙二醇	1～2				
		Bayderm bottom SMS	0.3～0.5				
		水	8.2～8.6				
10	底涂	Euderm colors B	0.8～1.2				揩1～2次，喷1～2次
		Boysin Lustre K	1～1.5				
		Eukano Filler F	0～0.5				
		水	8～8.3				
		Bayderm bottom SMS	0.5～0.8				
		Euderm bottom 45A	0.5～0.8				
		Euderm Resin 40B	0～0.1				
		氨水	0～0.1				
11	摔软				1～2 h		
12	喷中层	Bayderm bottom 50UD	0～3				喷1次
		Lsoderm base	1.5				
		HF					
		水	1～2				
13	喷光亮	Bayderm finish 80UD	3				
		水	6				
		Bayderm Soft U	0.5				
		Presoftal SWA	0.2～0.3				
		Lsoderm base HF	0.5				
		乙基乙二醇	1.25				
14	熨平			80～90		3～4	通过式熨革机

4 工艺材料

猪皮革工艺用主要材料见表7.3-22。

表7.3-22 猪皮革工艺用主要材料

序号	名称	产地及商品名称
1	1398蛋白酶	无锡酶制剂厂
2	SCF	北京皮革化工厂结合型加脂剂
3	SE	上海皮革化工厂合成加脂剂



续表 7.3-22

序号	名　称	产 地 及 商 品 名 称
4	L-3	什邡亭江化工厂改性猪油加脂剂
5	TA	上海皮革化工厂填充复鞣剂
6	F	四川望江化工厂浸灰助剂
7	ART-Ⅰ、Ⅱ	中科院成都有机所实验厂丙烯酸复鞣剂
8	CNS	四川望江化工厂合成加脂剂
9	软皮白油	上海化工厂硫酸化矿物油
10	Brron SAF	TFL 公司脱脂剂
11	Relugan GTW	BASF 公司改性戊二醛
12	PR-1	什邡亭江化工厂苯乙烯-马来酸酐复鞣剂
13	L-2	什邡亭江化工厂改性猪油加脂剂
14	NUE 0.6 MPX	Novo Nordisk 公司浸灰酶
15	Greasex 50L	Novo Nordisk 公司脂肪酶
16	KRI	什邡亭江化工厂 Cr-Al-Zr 多金属络合鞣剂
17	KMC-2	什邡亭江化工厂自碱化铬鞣剂
18	FOA	浙江兄弟化工厂亚硫酸化鱼油
19	PAK-N-C	Bayer 公司中和复鞣剂
20	HS	成都栲胶厂橡碗栲胶改性多金属络合鞣剂
21	DDS	四川望江化工厂复鞣剂
22	Oropon OO	TFL 公司胰酶
23	GT101	贵州轻工科技咨询公司脱脂剂
24	Relugan GT	BASF 公司戊二醛鞣剂
25	Retingan RT	Bayer 公司双氰胺复鞣剂
26	Tanigan OS	Bayer 公司代替性合成鞣剂
27	XG-461、XG-463	中科院成都有机所实验厂补伤剂
28	BT-872	中科院成都有机所实验厂改性丙烯酸树脂
29	LPU-2	晨光化工研究院聚氨酯树脂
30	ASE-1	中科院成都有机所实验厂丙烯酸光亮剂
31	PU-102	成都聚氨酯厂聚氨酯树脂
32	PU-302	成都聚氨酯厂聚氨酯树脂
33	WH 酪龙	武汉化工厂酪素
34	HM-183	STAHL 公司硅手感剂
35	PRIMAL SB-100	Bayer 公司丙烯酸树脂
36	Bayderm bottom 10UD	Bayer 公司聚氨酯树脂
37	Euderm WAX E-C	Bayer 公司蜡液
38	Isoderm CDP 2023	Bayer 公司光亮剂
39	Additive 2229 W	Bayer 公司有机硅手感剂
40	4634G-AA	Pielcolor 公司发泡补伤剂
41	2833-CP	Pielcolor 公司阳离子复合树脂
42	4681-AK	Pielcolor 公司阳离子填料
43	9800-PK	Pielcolor 公司阳离子系列颜料膏
44	9000-PC	Pielcolor 公司颜料膏
45	2008-RE	Pielcolor 公司丙烯酸树脂
46	2350-RE	Pielcolor 公司丙烯酸树脂



续表 7.3-22

序号	名 称	产 地 及 商 品 名 称
47	4555-AA	Pielcolor 公司手感蜡
48	6016-LA	Pielcolor 公司水性硝化棉光亮剂
49	6190-LA	Pielcolor 公司水性硝化棉光亮剂
50	7610-AT	Pielcolor 公司有机硅手感剂
51	0570A-FX	Pielcolor 公司交联剂
52	软 1 树脂	上海皮革化工厂丙烯酸树脂
53	软 2 树脂	上海皮革化工厂丙烯酸树脂
54	BN 树脂	上海皮革化工厂改性丙烯酸树脂
55	Euderm Resin 40B	Bayer 公司丁二烯树脂
56	Bayderm bottom 50UD	Bayer 公司聚氨酯树脂
57	Bayderm base HF	Bayer 公司硝化棉两性光亮剂
58	Bayderm finish 80UD	Bayer 公司聚氨酯树脂

编写：朱成昌（四川省皮革研究所）

第4章　羊　皮　革

1　原料皮

羊包括山羊和绵羊。山羊和绵羊都属偶蹄类，体形和习性多有相似的地方。制革用的山羊皮和绵羊皮称为山羊板皮和绵羊板皮。山羊板皮和绵羊板皮是指针毛多绒毛少，不宜制作裘皮（或称毛皮）的山羊皮和绵羊皮。这两类原料皮都以秋季和冬初的板质厚壮，伤残较少，质量最好。温暖地区的羊多为舍养，喂养较好，皮质量的差别较小。

1.1　山羊板皮

中国山羊板皮占世界贸易量的1/2左右，居世界首位，主要出口到意大利、西班牙等制革工业发达的国家，用来制造山羊打光鞋面革等高档产品；印度山羊板皮占世界贸易额的1/4。在质量上，中国的四川路、汉口路山羊板皮，特别是面积在3平方英尺左右的山羊板皮是制造小打光山羊鞋面革的优质原料，而驰名于世界。如川东云阳的小白山羊皮是国外认可的中国出口免检商品；尼泊尔马拉迪山羊板皮也著称于世界贸易市场。

1.1.1　路分及质量

按照中国山羊板皮的历史划分，分为5大路，其分布和质量状况概括如下。

1）四川路　产于原四川省四川盆地及川东地区，以成都平原的麻山羊，也称“铜羊”，品质最好。万县地区的山羊皮痘疤较多，粒面较粗，质量稍次。云阳的白山羊皮，张幅较小，质量好，是制造打光山羊鞋面革的优质原料；成都和重庆之间的内江、资阳地区的黑山羊，皮板肥，张幅大，粒面稍粗，既可用来生产鞋面革，也可以用来生产服装革。

2）汉口路　产于河南、安徽、江苏等省，量大面广，尤以河南与安徽、江苏、湖北接壤地区较为集中，张幅大，皮板厚，部位差小，是制革的好原料。

3）济宁路　产于山东济宁、荷泽；河南商丘；河北等地区，张幅较小，皮板较薄，粒面较细，适于制造服装革和薄型鞋面革。

4）华北路　产于东北、内蒙古、西北、华北。体大，毛粗长，粒面粗，部位差大，伤残较多，油脂多。

5）云贵路　产于四川西部、云南、贵州和广西西部地区。皮板薄，粒面粗，乳头层厚而硬，伤残多，质量最差。

1.1.2　组织结构特征

山羊皮的外貌类似粗毛绵羊皮，表皮薄，约占全皮厚度的2%。粒面平滑细致，汗腺、脂腺、脂肪细胞、毛囊和肌肉组织等均比绵羊皮少，所以，乳头层纤维的松散程度不如绵羊皮大。乳头层厚度约占真皮层厚度的2/3，纤维组织呈平行状态。网状层约占真皮层厚度的1/3，胶原纤维聚集成较粗的纤维束，以有序的立体编织形成网络。山羊皮的部位差表现在颈部与腹部的差别上，颈部特别厚而紧实；腹部比较薄，也较松软；臀部则居二者之间。

从组织结构看，山羊皮是制革的一种高级原料皮。国内外用较好的山羊皮制造打光鞋面革、仿打光鞋面革和传统的山羊正鞋面革（我国称锦羊革），是制造男女高档皮鞋的优质原料。近年来，流行各种风格和各种效应涂饰的山羊软鞋面革，用来制造流行、时尚的高级女皮鞋。过去，中国将大多数山羊板皮用来制造服装革、手套革，随着皮革工业的科技进步和工业的发展，现在和今后将会有更多的山羊板皮被用来制造鞋面革。羊皮鞋越来越流行，其穿着舒适性优于牛皮鞋。

1）四川路、汉口路　根据我国制革工作者对四川路、汉口路山羊皮组织结构的研究，山羊皮的组织结构与猪皮、牛皮有明显不同。

① 乳头层厚度一般达到真皮层厚度的50%～70%。乳头层上层的胶原纤维比较致密，缺少粗状纤维束的编织结构，愈接近表皮的网络纤维愈细、愈致密。网状层的胶原纤维组织与黄牛皮的网状纤维结构相似，但其网状层的厚度占真皮层厚度的比例比牛皮网状层占真皮层的厚度比例小得多。

② 原料皮的部位差大，头颈部厚度为一般部位的两倍左右，胶原纤维组织紧密，脂腺和汗腺发达，竖毛肌粗大并交织成网，弹性纤维发达。

③ 毛囊、脂腺、汗腺大部分集中在乳头层和网状层的分界线上，加剧了两层分界线的明显差异。

④ 各部位的胶原纤维多在顺毛生长方向与粒面呈平行走向，臀、腹部胶原纤维编织比颈部疏松。

2）济宁路　济宁路山羊板皮是国产山羊板皮的主要路别之一，质量与四川路、汉口路相比，有着明显的差异，主要特点是乳头层厚，胶原纤维编织紧密，弹性纤维极其丰富；脊背线宽厚、毛孔粗大、毛被厚、鬃毛粗密，同张皮各部位之间的厚薄差别大，尤其是颈肩部位的厚度约为标准点的两倍左右。乳头层和网状层之间的分界线极为明显，而且毛囊、脂腺、汗腺等大部分集中在此分界线上。

3）华北路　华北路山羊皮除具有上述各路山羊皮的组织结构特征外，粒面粗，部位差大，乳头层厚，伤残多，特别是虱叮、癣癞比较严重。

4）云贵路　云贵路山羊皮是我国山羊板皮中质量最差的原料皮，乳头层更厚，网状层更薄，板质瘦弱，毛孔大，乳头层表面沟纹深，粒面十分粗糙。

1.2　绵羊板皮

绵羊皮大多数用作裘皮的原料，用于制革的是粗毛羊皮和不能用于制裘的细毛羊皮和改良羊皮，如内蒙古羊绵羊皮、通称藏羊的西藏羊绵羊皮、东北细毛羊绵羊皮。

中国绵羊皮毛孔小，乳头层薄，乳头凸起部分小，因此，粒面为猪、牛、山羊皮所不及，十分平细；乳头层和网状层的纤维 十分丰富，编织也适度，能赋予皮革十分良好的手感；整张的部位差较小，厚薄的均匀性较好；汗腺和脂腺发达，脂肪细胞多，特别是在乳头层和网状层之间往往形成油脂夹层。在制革过程中，必须加强脱脂，但又要十分重视加强乳头层和网状层的连接，否则，会形成“两层皮”；北方地区的绵羊皮，如北疆绵羊皮，刺刮伤较重。

由于绵羊皮的组织结构特征，使其观感优良，手感十分柔软，张幅大，是制造高档服装革的优质原料。随着人们生活水平的提高，当今也有相当一部分绵羊板皮用来生产高档鞋面革。无论是绵羊服装革，还是绵羊鞋面革，强度都比山羊皮的同类产品低得多。

2　羊皮革工艺

2.1　制革技术

由于山羊皮的组织特征，使得其比猪、牛、绵羊皮都更难加工，以优质的四川路、汉口路山羊皮为代表，制革技术难度主要表现在以下几方面。



1）由于乳头层厚，纤维细而致密，在加工工艺上必须采取技术措施保护网状层，松散乳头层，既要把山羊皮革的粒面做“薄”、做“活”，又要使革身丰满，弹性趋于一致。这是山羊皮革制造中工艺技术的难点之一。

2）颈部和背脊部厚而纤维组织紧密，在化学处理中，化学药品不易渗透和发生作用，容易形成成品革的粗头颈和背脊线明显。这是山羊皮革制造中工艺技术的难点之二。

3）在制革过程中，毛囊、脂腺、汗腺被破坏和消解，制成革后，在乳头层和网状层的分界线留下许多孔洞，使两层连接薄弱，严重时，可使成品革的上下两层分离。如何在山羊皮革制造过程中尽量增强乳头层和网状层的连接，这是山羊皮革制造过程中工艺技术难点之三。

4）在制革过程中，在强烈的机械作用和过度的化学处理下，成品革会沿胶原纤维走向在顺毛生长方向变长，也容易出现竖条纹。防止皮形变长和出现竖条纹是山羊皮革制造过程中工艺技术难点之四。

济宁路山羊皮的制革技术难度比四川路、汉口路山羊皮稍大，比华北路山羊皮小。

华北路山羊皮由于质量比四川路、汉口路、济宁路差得多，因此，制革的技术难度更大，主要表现在以下几方面。

1）必须更加充分地松散乳头层纤维和保护网状层纤维，才能使成品革的粒面薄而平细，身骨丰满。

2）进一步增强乳头层和网状层的连接，不能产生两层间的空松和分离现象。

3）充分保护腹边，缩小部位差。

4）要开发更多的利用低档原料皮的新品种，变低档原料皮为中、高档成品革，提高经济效益。

云贵路山羊皮的制革技术难度最大，要达到优质山羊皮的成品革质量困难很大，至今，成品革的档次仍然不高，但开发利用低档原料皮的新品种如磨花、压花及各种效应涂饰和美术革，仍有较好的经济效益。

2.2 山羊服装革

我国是山羊皮资源比较丰富的国家，根据我国皮革工业的历史和市场需求，过去，是把大多数山羊板皮制造成服装革，制革工作者对山羊服装革的工艺技术作了比鞋面革更多的研究，并把这些研究成果迅速用于大生产，生产出了高质量的服装革，形成了我国皮革工业的一大特征。

软革已成为现代皮革品种的一大趋势，特别是高档服装革，要求轻、薄、软，具有滑爽性、耐干洗、耐光等特点，其穿着舒适性，包括透汗、吸水汽和透水性的卫生性能，“贴体”性能和皮肤感觉性能不仅合成材料不能比拟，而且，为毛、丝制品所不及，可用来制作高档西服、大衣、夹克、裙子。特殊品种厚度仅有 0.2～0.3 mm，有丝绸感，可用来制作内衣、内裤、袜子，是特别高档的生活用品。

2.2.1 常规工艺流程

组批→称重→预浸水→主浸水→去肉→称重→涂碱脱毛→浸灰碱→复浸灰→去肉→称重→水洗→脱灰碱→软化→净面→浸酸→铬鞣→搭马静置→挑选分类→挤水→削匀→

→（正面服装革）复鞣→中和→染色、加脂→填充→挂晾干燥→静置→

→（绒面服装革）复鞣→中和→预加脂→轻伸展→挂晾（或真空）干燥→

→刮（铲）软→干伸展→绷板→涂饰→热熨伸→成品革

→刮软→干伸展→绷板→磨革→扫灰→回软→染色加脂→挂晾干燥→摔绒→绷板→成品革

2.2.2 汉口路山羊正面服装革

（1）准备

在准备过程中，适当延长静态预浸水的时间，使用助剂，并在浸水过程中加强去肉的机械处理，使乳头层充分浸水，有利于以后工序对粒面层的处理，为把粒面层做“薄”打下良好的基础；脱毛后在转鼓或划池中先浸灰碱，后复浸新灰；对浸灰裸皮剖层是羊皮革制造中的新技术，有利于克服粗头颈和背脊线明显的质量缺陷；软化后盐净面，再用温水清洗是解决山羊皮乳头层厚，保证成品革粒面薄，毛孔清晰，真皮感强的关键技术措施之一。准备工程中的转鼓转速一般选择 8 r/min。

主要工艺条件如下。

1）原料皮组批　山羊是食草动物，在我国是利用草场、山林成批放养或农户分散放养，加之，我国地域广阔，不同地区的山羊品种、饲养条件、气候、环境、季节、保藏方法等各种因素的不同，山羊板皮的质量差异很大，在投产前必须严格组织生产批。

组批方法是先对同一保藏方法的原料皮按产地或路分分开，再按厚度分为鞋面革和服装革两大品种，然后，将张幅大小、老嫩基本接近的分为一个生产批，投入生产。

2）浸水　带毛板皮在浸水前先称重，作为以后工序的用料依据。

① 淡干板皮　要使淡干板皮通过浸水使皮张恢复到鲜皮状态，浸水工序必须严格掌握。浸水初期必须静态浸泡，不能在皮纤维处于僵直状态实施机械作用，否则，皮纤维被折断，造成不可挽回的损失。在通常情况下，投皮到划池或转鼓后，在低速下转 3～4 r 后静态浸泡 3～4 h，换水。这次换水对防止细菌繁殖，避免烂皮是十分关键的。

浸水一般是在常温下进行。静态浸水之后，动态浸水，时间 2～3 天，要少转多停。浸水浴中加入的渗透剂和杀菌剂用量为皮重的 1%左右。

在浸水过程中进行 1～2 次机械去肉，一般采用“一刀法”横向去肉，既加强对颈肩、背脊部位的处理，又保护了腹边，更重要的是防止把皮纵向拉长和出现竖纹。

② 盐湿皮　盐腌皮的皮纤维在保藏过程中变形较小，回软比较容易，在划池或转鼓中先浸泡 1 小时左右，适当转动。换水，浸水时间一天，适当加入渗透剂和杀菌剂。

3）脱毛　一般采用涂脱毛糊的方法。

脱毛糊的制备：在一定量的水中加入事先溶化好的硫化碱（纯度 60%），再加入石灰膏或熟石灰粉，搅拌均匀。硫化钠浓度 30～40 g/L、灰浆浓度 16～18°Be′，可加入一定量的氯化铵或氯化钙，抑制肿胀。如果使用同一浓度的脱毛糊，颈肩、背脊、臀部、四肢部位重涂；边腹轻涂。通常用硫化钠浓度为正身部位 50%的脱毛糊涂腹边。

涂脱毛糊的方法可用手工涂、机器淋浆、机器喷洒在皮张的肉面，然后对折，毛面朝外，堆置高度不超过 50 cm，3～4 h后人工或机器推毛。

4）浸灰碱　是在大型划池或转鼓中进行，液比 2～3、温度 18～20℃，转停结合，多停少转。

硫化钠和石灰用量，根据前后工序工艺平衡的条件，可用高碱低（高）灰、中碱中（高）灰、低碱低（高）灰。多数用中碱中灰，硫化钠 3～5 g/L，熟石灰粉 10%，适当加入浸灰助剂。如果用高碱，硫化钠 8～10 g/L 或以上，必须加入很有效的膨胀抑制剂。此法不常被工厂采用。浸灰碱时间一天。

复浸新灰，熟石灰粉 10%，可不加或少加（1 g/L）硫化钠，时间 18～20 h。

浸灰碱过程中，一般在浸灰碱一天后去肉。

5）脱灰碱　脱灰碱前称重，作为以下工序用料依据。脱灰前一定要充分水洗，但不得使灰裸皮产生水肿。脱灰碱



在转鼓中进行，转速 12～16 r/min。材料用量：氯化铵 1%、盐酸 0.5%，18～20℃，40～60 min。

6）软化　软化前要用温水洗。软化液比不能小于 1，胰酶 0.1%～0.15%、硫酸铵 0.5%，pH 值 7.5～8.5，温度 37～38℃。

7）净面　羊皮革的净面一般是在软化后进行，有手工净面和化学净面两种方法，通常采用盐净面。

盐净面，软化后控水，在鼓内加入 3%～4%的食盐，转动 10～15 min，温水洗。这种方法使软化时在皮内被溶解的蛋白质和毛根被洗出和挤出，使裸皮粒面清洁，成品革毛孔清晰，革身柔软。温水洗可以防止乳头层中的竖毛肌受剧烈降温而收缩，造成成品革粒面粗的缺陷。

（2）鞣制

采用大浸酸、低盐基度铬液预鞣的变型二浴法鞣制的方法，使铬在粒面不过多地结合，保证粒面平细而舒展。同时，酸继续在鞣制过程中松散皮纤维，为以后的复鞣奠定良好的基础。大苏打对六价铬的还原在皮内进行，革面的鞣制作用缓和。变型二浴法铬鞣与一浴法铬鞣相比，铬络合物与胶原羧基配位键结合较少，与胶原氨基以次价结合较多，铬沿真皮层分布比较均匀，使革身柔软、弹性好，部位差小，效果明显。

1）浸酸工艺条件　液化 1，常温，食盐 8%、硫酸 1.2%，转动 60 min 后，停鼓过夜。终点 pH 值 2.2～3.3。

2）变型二浴法铬鞣工艺条件　浸酸废液 100%，加入盐基度 0～5%铬液 2%（按红矾计），转 60 min，再加入红矾 1%，转 120 min，将事先用 10 倍热水溶化好的大苏打分 5 次，每次间隔 15～20 min，缓缓从轴孔加入，加完后再转 120 min，检查 pH 值 3.8～4.0，加热水提温，转一定时间后，停鼓过夜，次晨转 20 min，出鼓。

（3）复鞣

1）KS－1（苯乙烯-马来酸酐树脂复鞣剂）-铬复鞣适合发泡型（或称绵羊型山羊服装革）。

削匀后的蓝湿革经水洗、脱脂后，粒面的未结合铬盐充分除去，加入 12%～3%的 KS－1，转动 90～120 min，加入 1%～1.5%（按红矾计）的铬鞣液，转动 120 min 后，停鼓过夜。

KS－1 在纤维间既与胶原纤维的活性基结合，又与铬或其他鞣剂结合，撑起了纤维与纤维间、原纤维与原纤维间的空间、并在纤维间填充，使粒面纤维松散，粒纹舒展，保证了粒面平细，毛孔清晰。同时，渗入网状层，与铬形成KS－1-铬疏松絮状弹性物，使坯革和成品革具有海绵式的发泡感。

经 KS－1 复鞣的革，染色均匀不花，加脂情况明显改善，具有匀染和加脂助剂的作用。

2）改性戊二醛是弹性型服装革较好的复鞣材料。用它复鞣的坯革，丰满弹性增加，松软部位缩小，部位差减少，成品革粒面紧密，但其增厚填充作用不如 KS－1-铬复鞣明显，成品革的海绵感不显著。

3）仅用 KS－1 复鞣的山羊服装革，粒面细致，毛孔清晰，但丰满弹性不足。KS－1 可用于手套革的复鞣。

（4）涂饰

高档服装革要求涂层薄，弹性好，有海绵感和丝绸感，产品的风格与中低档产品截然不同。我国传统的涂饰材料与涂饰方法很难达到高档服装革涂饰质量的要求，往往是高档的坯革，经过涂饰后却成了中低档成品革。

用我国 20 世纪 90 年代开发的新型涂饰剂 KS－2 作底层涂饰，再用进口丙烯酸、聚氨酯乳液作中、上层涂饰，效果好。

KS－2 合成涂饰剂是带有羧基的线形高分子材料，羧基能与蛋白质的极性基作用，形成牢固的薄膜复盖层。用它作为底层涂饰材料，不会渗入到粒面层的深处，不改变坯革手感，成品革丰满柔软，回弹力明显增加，并有海绵似的弹性，完全改变了成品革的风貌。

在涂饰方法上，按传统的涂饰工艺，涂饰剂是在中性或微碱性条件下使用，极易渗入革内，尤其是对粒面层松散较好或粒面层受损的坯革，更易造成成品革发挺，影响回弹力，涂饰层加厚，粒面变粗变硬。而在微酸性条件下，使用 KS－2涂饰剂涂底层，更能保证形成柔软、丰满有海绵感的底层。

2.2.3　四川路山羊正面服装革

四川路山羊正面服装革的重点工艺技术是加强原料皮的挑选和组批；择优选择预浸水，化学和机械助软，去肉后再浸水，多次去肉，一次性浸中碱中灰，中度软化，强浸酸，油铬鞣加有机复鞣剂复鞣，多种性能的油脂一次加脂，优质材料和优良涂饰配方轻涂饰。

除与汉口路正面服装革相同的工艺条件外，主要工艺条件如下。

1）浸灰碱　硫化钠 4～4.5 g/L、熟石灰粉 10%。

2）软化　胰酶 0.09%、硫酸铵 0.2%，时间 70 min，pH 值 8～8.5。

3）浸酸　有机酸和无机酸，在低 pH 值 2.6～3.4 的浸酸废液中浸泡过夜。

4）鞣制　油铬鞣-浴法。平平加乳化 20～22 号锭子油 2%～3%（灰皮重）加入废浸酸液中转 30 min，加入铬液，鞣制后期不补加热水，终点 pH 值 3.7～3.8。

5）复鞣　不铬复鞣，用削匀革重 2%～4%的 3N－B 三聚氰胺树脂复鞣剂，成品革的光亮度好，等级率较高。

6）加脂　单一油脂的加脂效果，进口 TRUMPLER（汤普勒）公司 TRUPONOL OST、TRUPON EZR＞国产合成加脂剂 SE＞国产软皮白油。国产改性猪油也是一种好的加脂剂。选用合成加脂剂、植物油、动物油配伍，效果较好。

7）涂饰　几种主要成膜材料对服装革的涂饰效果，聚氨酯树脂乳液＞改性丙烯酸树脂乳液＞丙烯酸树脂乳液＞丁二烯树脂乳液。

轻涂饰配方中成膜物与颜料膏的比例：成膜物（绝干）∶颜料膏（绝干）＝10∶1。

光亮剂通常使用水性聚氨酯或硝化棉光亮剂，并选择使用不同手感的进口手感剂。

2.2.4　济宁路山羊正面服装革

济宁路山羊正面服装革的加工技术，重点是充分而均匀一致的浸水回软，打好基础；高灰、高碱量、多停、少转脱毛膨胀，尽量松散紧密的粒面层；不同碱浓度包灰，碱皮削脊背线，解决脊背线宽厚粗糙和部位差大的质量缺陷；高酶量、多种酶、短时间软化，进一步对紧密粒面层处理；选择性能优良，收敛性小，而又有适当填充作用的复鞣剂联合复鞣，有效提高成革的丰满弹性。其主要工艺条件如下。

1）浸水　以静态浸水为主，适当延长浸水时间，淡干板总浸水时间比汉口路多一天，而且在不同的时间加入不同的助剂，如第一天加渗透剂 JFC 0.5%；第二天加渗透剂 JFC 0.5%、氯化钠 6.0%；第三天加纯碱 0.5%、烧碱（30%）1%，效果较好。浸水皮第一次去肉时，颈肩部多去一刀很有必要。

2）涂碱脱毛　脱毛糊中硫化钠为 50～60 g/L（脊背线）、20～25 g/L（边腹），比汉口路高。

3）浸灰碱和复灰　浸灰碱时，硫化钠 5～6 g/L，先转 2 h后加入石灰，并在复灰时采用高灰量 25°～30°Bé，时间 24 h，有利于加强对乳头层纤维的分散。

4）削碱皮　臀部和脊背线在浸灰碱后用小削匀机削一刀对解决济宁路的粗头颈和脊背线比削硝皮、削浸酸皮更为有效。

5）软化　用胰酶和 1398 蛋白酶混合软化，时间 30 min，



有效地提高成革的粒面平细度和革身的丰满、弹性和柔软度。而且，把1398蛋白酶与脱灰同浴软化，效果更好。

6）复鞣 选择铬-含萘辅助型合成鞣剂N-苯乙烯类马来酸酐类复鞣剂LDT-15、双氰胺复鞣剂XR联合复鞣，使成革粒面平细，丰满、弹性好，边腹坚实，部位差小。

7）加脂 PCS-1 4%、SE 2%、CES 2%，硫酸化油1.5%，两性加脂剂1.5%组合加脂，革身柔软、舒适，粒面平细，手感油润。

2.2.5 华北路山羊正面服装革

其主要工艺技术如下。

1）浸水 浸水可选择下述中一种方法。

① 用罗姆公司的脱脂剂Boron T及Rohaganl AN增加水和油脂的亲和力，以碳酸钠乳化油脂，去除皮垢，水解酶Erhazym C使白蛋白、球蛋白和黏蛋白等分解为水溶物而除去。碱性润滑剂3815可较快地打开皮纤维结构，减少皮在转鼓内的摩擦损伤。

② 高温快速浸水，温度24~26℃，加渗透剂JFC。

2）脱毛 常规涂碱脱毛，在脱毛糊中加氯化钙抑制硫化钠水解后生成的苛性钠对裸皮的强烈肿胀作用，使脱毛时间由4~6 h缩短到1.5~2 h。

3）浸灰碱 浸灰碱可选择下述中一种方法。

① 硫化碱8%（含量60%）、熟石灰粉4%分4次加人有无硫浸灰助剂Erhavit A和渗透剂JFC的操作液中，转停结合，静置过夜，pH值12.7。浸灰碱时间18~20 h后再复浸新灰一天。

② 在浸灰碱中加入适量的氯化钙，可缩短一半的浸灰碱时间，再复浸新灰一天。

③ 涂碱脱毛后，转鼓浸灰碱，硫化钠4 g/L，熟石灰粉加入鼓中至操作液相对密度12 BKr，并加入食盐3%和少量的硫酸铵，抑制肿胀，浸灰碱18~20 h，再复浸新灰一天。

4）脱灰 脱灰可选择下述中一种方法。

① 以铵盐脱灰为主，避免强酸造成裸皮表面膨胀，可先用少量盐酸预脱灰，再用硫酸铵和亚硫酸氢钠作缓冲剂，终点pH值8.5。

② 盐酸1.5%，时间15~20 min，pH值8.5，脱灰碱程度切口留1/2红心。

5）软化 软化可选择下述中一种方法。

① 用罗姆公司以胰酶为主的软化剂Oropon AT7H，38~40℃，终点pH值8.4。

② 用胰酶和蛋白酶混合软化。

6）浸酸 浸酸可选择下述中一种方法。

① 无浴浸酸，硫酸0.5%、食盐3.5%、甲酸0.7%，浸酸初期pH值3.7，终点pH值2.6。

② 小浸酸。

7）鞣制和复鞣 鞣制用变型二浴法，终点pH值3.6~3.8。复鞣可选择下述中一种方法。

① 高盐基度铬复鞣。

② 铬复鞣的同时，加Tannesco H含铬鞣剂。

8）中和、染色、加脂 中和可选择下述中一种方法。

① Bayer公司的阴离子复鞣剂Tanigan PC和碳酸氢铵同时加入。

② 碳酸氢铵和醋酸钠。

无论采用上述哪种方法，终点检查都要求中和透。

染色和加脂须同浴进行。

① 在中和的同时，加入德国斯托豪森公司的直链氯化烃加脂剂Coripol DXA、Chromopol UFS和阴离子加脂剂。

染色时加入Bayer公司的阴离子复鞣和染色助剂Baykanol TE。

② 同时使用多种加脂剂，并在加脂后期适当加入阳离子加脂剂。

加脂剂的配伍方式：合成油 + 植物油 + 动物油。按加脂剂的种类：硫酸化加脂剂 + 亚硫酸化加脂剂 + 磷酸化加脂剂或磷脂。

在加脂后期加入少量阳离子加脂剂，可以改善坯革的表面手感，并使阴离子涂饰剂更加牢固地同皮革表面结合，提高涂层的黏着牢度。但在涂饰时使用阳离子涂饰剂作底层的品种不能用阳离子加脂剂加脂。

9）涂饰 用金属络合染料配入上中下三层的涂饰浆液中，以改性酪素WH和水性聚氨酯乳液SMS，丁二烯树脂63B、40B，交联剂FA配伍。63B和40B有良好的封闭性和透明性，光泽好，鲜明清晰，手感柔软、自然。FA可提高丁二烯树脂涂层的丰满性、弹性，增加涂层间的黏合力和抗湿弯曲、抗摩擦、抗划伤牢度。SMS改善涂层的手感和柔软性，与硝化棉光油HF并用，可赋予蜡感，耐干湿擦。

2.2.6 云贵路山羊正面服装革

云贵路山羊皮质量最差，粒面粗糙，乳头高，沟纹深；乳头层很厚，网状层薄；颈部特别厚而紧实，腹部薄而松。针对这种特殊的组织结构，主要采取以下工艺措施。

1）严格组批 面积在0.6 m^2以下的皮适合作服装革，并按要求组批。0.6 m^2以上的皮可用来生产鞋面革。

2）对颈部和脊背线特殊处理

① 在浸水工序中，用小去肉机（450 mm削匀机改制）对头颈和脊背线反复多次去肉、拉伸。

② 涂碱脱毛时，头颈和脊背线用高浓度硫化钠（50~60 g/L）脱毛糊，而边腹用低浓度硫化钠（25~30 g/L）脱毛糊。

③ 在浸灰碱后用剖层机剖去头颈和脊背部最厚的部分，再复灰。

④ 脱灰裸皮用窄工作面削匀机对头颈和脊背线进行削匀处理。

3）浸灰碱 高浓度、小液比浸灰碱，硫化钠浓度7~8 g/L，并加入氯化钙（1.5 g/L）和浸灰助剂，间隙转动，每2.0~2.5 h转15 min，浸灰碱总时间16~20 h。

4）复灰 两次复浸纯石灰，液比2~2.5，石灰浓度3~4°Be′，每次浸灰时间18~22 h。

5）软化 三种酶混合软化，在脱灰30 min后在脱灰浴中加1398蛋白酶0.2%，并在软化工序用胰酶和3 942蛋白酶联合软化。

6）浸酸和铬鞣 大浸酸，pH值控制为2~2.2，并浸泡过夜；1%阳离子加脂剂和0.1%平平加油预鞣；铬鞣时提高铬用量达3.5%（折红矾），并加稀土0.2%。

7）复鞣 液比1.5，温度38~40℃，亚硫酸化鱼油2%，转20 min，苯乙烯-马来酸酐类复鞣剂（如KS-1、DLT-14、PR-1）2%，转1~1.5 h，KMC-2粉状铬鞣剂3%，转90 min后停鼓过夜，次晨转20 min。

8）涂饰

① 补伤，可用不同的补伤方法。

a）颜料膏100份、PURL-02 200份、软丙烯酸树脂50份、XG—461消光补伤剂50份、AWC-01增稠剂10份，点补；加水100~200份，揩补。

b）软性补伤膏刮补，如A/6、F、04931-AA等，并用600~800目砂纸轻磨。

② 底涂用阳离子系统材料，如2833—CP 450份、4681—AK 50份、4554—AA 50份、9800—PK 50份、水300份，喷2~3次，既遮伤，又有较好性能的涂层。

③ 光亮手感层，如6016—LA 50份、6190—LA 50份、水100份、7610—AT 3份、0570—FX 2份，喷1次。

2.2.7 绒面服装革

山羊绒面服装革一般是指反面绒服装革。用低档山羊板

皮制造中、高档绒面服装革是充分利用原料皮资源，提高经济效益的有效途径。主要工艺措施如下。

1）高温快速浸水，25～28℃，加助剂，适当提高浴液的pH值，加快皮板充水，使水从皮的粒面和肉面的渗透速率的差异缩小，这样，可以避免粒面浸水不足，肉面浸水过度，导致粒面发硬，影响以后工序化学材料的渗透。

2）高碱（75 g/L）硫化钠的脱毛糊涂碱脱毛。高浓度碱、小液比，加人膨胀抑制剂（浸灰助剂），快速、均匀分散胶原纤维。

3）油-铬鞣，一般用1%的阳离子加脂剂在铬鞣开始时起油预鞣作用。裸皮纤维表面覆盖了一层油膜，在短时间内延缓了铬络合物分子与胶原活性基的结合，使铬盐渗透迅速，在革中分布均匀。皮纤维在松弛状态下被定形，使成品革较丰满、柔软、粒面细致。

4）在染色、加脂时可进行耐水洗、防水、防污等不同的处理，可以提高档次和使用价值。

2.2.8 耐水洗服装革

耐水洗服装革一般是耐水洗绒面服装革，也有耐水洗正面服装革，均要求成品革在一定温度和浓度的皂液中经人工或机械洗涤而不变形、不变硬、不褪色。耐水洗正面服装革还要求洗涤时涂层不起泡、不裂浆、不脱落。

耐水洗的重点工艺措施是复鞣、染色、加脂和正面服装革的涂饰。

（1）复鞣

选择耐水洗复鞣剂，加重复鞣处理是制造耐水洗服装革的重要技术之一。用改性戊二醛复鞣铬鞣革，改性戊二醛与胶原的氨基不可逆共价化学结合，使成品革耐水洗，不变硬。工艺条件：

液比	1.5
温度	40℃
改性戊二醛	8%，30 min
提碱剂	2.5%，90 min内加完，再转动120 min。

（2）染色

活性染料的活性基同胶原蛋白的活性基能以共价键结合，使其成为蛋白纤维整体的一部分，因而，用活性染料对山羊服装革染色，可获得优良的颜色耐水洗坚牢度。

1）染料的选择　世界上的活性染料已发展到300余种。我国生产的150余个品种，不同类型活性染料的综合性状差异较大，是由于染料中含活性基的种类与数量的不同。染蛋白纤维的活性基决定着染料的固色率、固色速率、染料结合牢度、染色条件、染料的溶解性、直接性、扩散性等。研究表明，含双活性基团的染料，在产品品种、染色温度、液比、pH值相同的情况下的染色坚牢度比含单一活性基团的染料好得多。选用M型、KM型活性染料染色或分别与1∶2型金属络合染料配伍套色，固色温度和pH值范围较宽，适应性强，耐酸碱键牢度好，而且，对胶原有轻微的鞣制作用，是较理想的蛋白纤维染色用染料。

2）主要工艺条件

① 加入碱剂与染色时间　用活性染料染色前，坯革必须中和到pH值6.5以上，染色10 min后可达到上染平衡。由于反应产生的酸使染浴的pH值降低，此时，应加碱提高pH值。使染浴的pH值维持在中性或弱碱性，再转30 min，上染可达到新的平衡。

② 染色温度与染色用助剂　应选用低温染料，但在加助剂的情况下，多数高温染料亦可在60～70℃下染色。如含有一个氯均三嗪活性基的活性染料，加入3～5 g/L的CMC 1631时，在45～55℃即可顺利染色。

③ 染色的液比和染料用量　液比为2。染料用量视染色的品种不同而异。以削匀革重计，绒面革的染料用量应高于正面革，如浅色革可用0.5%～1%、中色1%～1.5%、深色2%以上。

（3）加脂

耐水洗服装革使用的油脂应与皮革纤维产生更牢固的化学结合。含羧基、磷酸酯基、丙烯酸基、酰氨基的加脂剂与革纤维上的氨基、铬鞣剂产生牢固的共价键或配位键结合。

加脂剂的配伍：阳离子加脂剂10%、结合型加脂剂8%、防水类材料10%；乳化剂为加脂剂总量的3%，最好是实施分步加脂。

（4）涂饰

生产耐水洗正面服装革，在涂饰时，一定要选择耐水的材料，其中颜料膏应是无酪颜料膏。

（5）耐水洗性能

25℃±2℃下在含皂量1～1.5 g/L的水中搓洗10次（每次5 min，搓揉350～380次）不褪色，不变形，不变硬，即不改变成品革外观及手感性能，不影响成衣外观及穿着效果。

2.3 山羊鞋面革

羊鞋面革的主要原料是山羊皮。发达国家把优质山羊板皮视为羊鞋面革的优质原料，主要产品是山羊打光鞋面革和苯胺革。这种产品的特点是革身紧实，丰满弹性好，延伸率低，抗张强度和撕裂强度高，粒面平细，光泽好。其中，打光鞋面革光亮如镜。传统制造打光小山羊鞋面革的方法，主张大浸灰（15%～20%的石灰），少硫化钠，长时间浸灰。有的采用浸水不去肉，灰液中不加碱的办法保护网状层。为了更好地分离皮纤维和使粒面平细，采用强软化的方法，浓缩酶制剂的用量达0.5%～0.8%，温度35℃、pH值8.5，在封闭的划槽中处理5～6 h，加热放置过夜，次日再加热到37℃，再处理1.5 h。近代制造小打光山羊鞋面革不再采用传统的方法。意大利和西班牙采用浸水后不去肉，直接加硫化钠6%、硫酸铵1%，将毛毁掉，再加石灰过夜，次日水洗去肉，在后期使用新材料复鞣、填充。控制产品质量主要不是在鞣前工序，而是利用新型化工材料如复鞣剂、中和剂、填充剂及新的涂饰材料来提高产品质量。

我国是盛产山羊皮的国家，过去，主要是用山羊皮制造服装革。近年来，随着经济的发展和制革、制鞋技术水平的提高，对山羊鞋面革的工艺作了较深入的研究，并在大生产中用越来越多的山羊皮制造鞋面革，改变了优质山羊板皮出口的状态，逐步将山羊皮主要用来制造鞋面革。

近年来，我国山羊鞋面革工艺技术的重点是解决以下三个方面的质量问题：

1）革身的丰满、弹性；
2）粒面平整、细致、光亮；
3）整张的部位差。

2.3.1 常规工艺流程

原料皮组批⟶称重⟶预浸水⟶主浸水⟶去肉⟶称重⟶涂碱脱毛⟶浸灰碱⟶水洗⟶脱灰碱⟶温水洗⟶软化⟶净面⟶浸酸⟶铬鞣⟶搭马静置⟶挑选分类⟶

（正面鞋面革）⟶挤水⟶削匀⟶称重⟶回软⟶复鞣⟶中和⟶染色

（绒面鞋面革）⟶挤水⟶削匀⟶湿磨绒⟶称重⟶回软⟶复鞣⟶中和

⟶加脂⟶填充⟶挤水伸展⟶真空干燥⟶热风通道干燥⟶静置⟶回潮

⟶染色、加脂⟶挂晾干燥⟶静置⟶摔绒（软）⟶干伸展⟶绷板⟶成品革



┌→干伸展→振荡拉软→绷板→涂底层→熨平（或打光、抛光）→涂中层
└→热熨伸→喷光亮手感层→熨平（通过式熨革机）→成品革

2.3.2 汉口路山羊正面鞋面革

汉口路山羊打光鞋面革的主要工艺措施如下。

1）脱毛　脱毛糊硫化钠 33～40 g/L、硫酸铵 0.5%、石灰浓度 14°～16°Be′，时间 2.5～3 h。

涂脱毛糊脱毛，堆置时间不宜过长，一般不超过 3.5 h，否则，成品革粒面粗，易松面，并降低回收毛的质量。

2）浸灰碱　液比 2～2.5，硫化钠 3.5～4.0 g/L、硫酸铵 0.3%、渗透剂 JFC 0.3%，转 1.5～2 h，停 1 h，加石灰膏 20%，转 1 h，停 1 h，再转 30 min，停鼓过夜，次晨转 30～45 min。

浸灰碱时，硫化钠的浓度和浸灰碱时间对产品质量有较大的影响，高浓度浸碱的成品革粒面细致，粒面层手感较薄，身骨较软，略显松，粒面不够紧实；毁毛法浸碱，浸水不去肉对保护网状层有效，除有浸高浓度碱的特征外，边腹部的松软现象比浸高浓度碱的要好一些，但不能回收毛；浸低浓度碱的，成品革粒面层手感较厚，粒纹不够平整，但丰满弹性优于浸高浓度碱的。

短时间浸高浓度碱后，倒去部分碱液，补加水和石灰过夜，成品革粒面细致，丰满弹性较好。

生产中、大皮、厚皮宜用低浓度碱；小皮、薄皮宜用高浓度碱。

3）去肉　碱皮去肉的机械作用对成品革质量有较大的影响。如果去肉不净，影响以后的处理；如果加强机械去肉，将肉面的烂肉、油膜去得很干净，由于此时膨胀的碱裸皮有很大的塑性，机械作用过强，会使皮形变长，如不再经化学膨胀作用，很难恢复其皮形。因此，拉长过的裸皮，虽经后期湿、干态整理的机械作用，也很难使皮形恢复到原状，成品革则具长形，有明显的竖条纹。较好的解决办法是加强浸水皮的去肉，减轻碱皮去肉的负担，甚至，浸水皮和浸碱皮都不去肉，采用碱皮机械剖层的办法，碱皮不变形，特别是大皮、厚皮的效果更明显。

4）脱脂　山羊皮的油脂主要存在于真皮乳头层中毛囊旁的脂腺和皮下组织内，在真皮网状层中几乎没有游离的脂肪细胞，油脂含量为皮重的 3%～5%。虽然，山羊皮的油脂含量不高，但不除净，对以后工序化学制剂的渗透和匀染都有一定的影响。

在浸水操作中加入少量的润湿剂 JFC，有利于分离非纤维蛋白质，促进生皮充水，缩短浸水时间，但对油脂的乳化作用不太明显。经过浸碱和浸灰，在浸碱液中加入少量润湿剂，大毛毛囊旁脂腺内的脂肪细胞受到一些破坏，但没有完全除去，尤其是小毛毛囊旁脂腺内的脂肪细胞还比较完整。在软化后用煤油及表面活性剂配合处理，脱脂效果好。如果在软化过程中只用表面活性剂，脱脂效果不如煤油和表面活性剂配合处理的好，在毛囊和脂腺内仍残留部分脂肪细胞。在中和时加入表面活性剂脱脂，基本上可以除去脂腺内的油脂。因此，山羊皮的脱脂在软化后和中和时进行，效果较好。

5）软化　强软化和弱软化对坯革身骨的影响，胰酶用量分别为 0.08%和 0.32%，研究表明：强软化只是使身骨稍软，粒面较细，而其他观感方面没有明显的差别。

正常软化的工艺条件：液比 1～1.2，温度 36～38℃（鼓内温度），硫酸铵 0.4%、胰酶 0.06%、3942 蛋白酶（5 万单位）0.12%、润湿剂 JFC 0.2%、木屑 1%，转动 25～30 min。

6）复鞣　含多元氨基和多元羧基的高分子材料 PAT 助复鞣剂具有多种复鞣材料的作用，与常用鞣剂均有反应，同时，又能与皮纤维蛋白质有一定的结合作用，可以提高鞣剂的吸收量和固着牢度，结合鞣质至少能与原纤维结合，可以使纤维的极性基不再通过“水桥”作用而在干燥过程中黏结，从而能够有效地提高皮革的丰满弹性。助复鞣工艺中，PAT 的最佳用量为 6%，栲胶用量不超过 3%，其他复鞣填充材料可根据不同品种的要求而使用不同的用量。按现代品种和工艺的要求，山羊鞋面革的复鞣、填充剂的常规总用量可为 20%～25%。

7）加脂　采用 PAT 助复鞣工艺后，皮革的柔软、丰满性可以由复鞣程度控制，不再靠加脂的作用。加脂剂的用量不宜过大，否则，成品革弹性较差，松软部位吸收加脂剂更多，部位差也会增加。加脂剂用量控制在 3%为宜，而且，对加脂剂品种没有特殊要求。

8）挤水伸展　干燥前的挤水伸展对成品革的平细度有较大的影响，如挤水伸展后还有可以伸开而未伸开的“粗纹”，在以后的机械加工中很难再平展。因此，只要不是湿加工不当造成的“死纹”都应在此操作中平展。好的挤水伸展机伸展过的坯革，含水量约为 60%，成品革面积增大 10%以上。

9）干燥　各种不同的干燥方法中，对于山羊鞋面革，较好的干燥方法是真空和绷板联合干燥。染色后的坯革经挤水伸展后，立即进行真空干燥（约含水 40%），再挂晾至干（约含水分 15%），经回潮，拉软，干伸展，再绷板干燥至干（约含水分 15%）。这种干燥工艺，由于真空干燥对皮革纤维有很好的定形作用，成品革革身平整，得革率大，粒面平细，身骨较紧实，弹性很好，很适合制造打光革。

10）磨革　高档打光革，要求涂层很薄，一般只有 5～10 μm，用 800～1 200 目砂纸对粒面进行精磨，是制打光山羊鞋面的重要工艺措施。

11）涂饰　制造高档打光革，要求涂层很薄，又要有很高的光亮度，涂饰材料必须经受多次打光的强烈摩擦作用，涂层既不能脱落，又要越磨越亮。按此要求，国产的天然蛋白、酪素、虫胶、蛋清等材料成膜的性能太脆，添加增塑剂后，磨光性能较差。进口蛋白材料可供打光选择。

涂饰中，喷浆操作液的浓度必须严格控制，一般以 3%～5%的含量较为适宜，多次，少喷，可获得较好的效果。

12）打光　制造高档打光革，打光是技术关键，要求“不翻面”、“不起皱”、“不带皮”，越磨越光亮。要求打光辊与皮革粒面之间的摩擦系数尽可能小，除要求坯革表面平整、细致，不易伸长变形和涂饰剂中可加入少量光亮剂外，对打光辊的性能必须有严格的要求：玻璃打光辊难以达到要求；玛瑙辊价格太贵；进口合成材料辊有较好的效果；打光机的打光台要求上下、左右、前后均能调整，才能打得均匀。打光时对坯革的水分必须严格控制在 18%左右。太干，坯革不平整，不易打光；太湿，坯革表面发涩，打不了光。一次打光，作用不够，必须采用两次打光。

13）热熨烫　平板熨烫的效果不好，不仅使革身板硬，同时，也得不到好的光泽。用高性能的进口通过式熨烫机，温度在 130℃熨烫，既能达到平、细、亮的要求，对成革的身骨影响也较小。

2.3.3 四川路山羊正面鞋面革

四川路山羊鞋面革除采用山羊鞋面革的常规工艺外，重点工艺措施如下。

1）软化　低液比，高浓度胰酶，短时间软化：液比 0.8，硫酸铵 1.5%、细锯末 1%、胰酶 0.05%～0.08%，温度 36～38℃，pH 值 8～8.5，转动 50～60 min。

2）浸酸　苯二甲酸浸酸：液比 0.8，食盐 3%、邻苯二甲酸酐 0.5%，pH 值 3.8～4.2，裸皮没有肿胀现象，脱水适



当，对乳头层和网状层的交界处处理适当，成品革不松面，丰满弹性比较好。

3）鞣制　油-铬-铝鞣：乳化锭子油 1%～1.5%（灰裸皮重）、铬 1.5%、$Cr_2O_3:Al_2O_3=1:0.05$（摩尔比）。

4）复鞣、填充　多种复鞣剂复鞣和填充，不铬复鞣，可防止粒面变粗。复鞣剂为合成鞣剂、三聚氰胺、丙烯酸类。

5）整理　采用挤水伸展，真空干燥至全干，回潮，静置、伸展，绷板干燥的二次干燥方法。严格控制真空干燥后的水分 28%～32%。

6）磨革　800～1 000 目砂纸纵向磨面后抛光，为成品革粒面平细打下良好的基础。

7）涂饰　选用改性酪素和其他优质材料涂饰，正确调整颜料膏和成膜物的比例，改进涂饰配方，做到涂层薄，提高耐折次数是生产高质量山羊鞋面革不可缺少的工艺措施。

2.3.4　济宁路山羊正面（软）鞋面革

根据济宁路山羊皮的组织结构特征，准备工程各工序可以与济宁路山羊正面服装使用统一工艺，脱灰、软化、浸酸、铬鞣按山羊鞋面革常规工艺，重点在复鞣和整饰上采取措施，生产出高质量的山羊正面（软）鞋面革。主要工艺措施如下。

1）复鞣　在复鞣前各工序技术措施的基础上，选用含铬的苯磺酸缩合物 Tannesco HN 和铬、铝、锆多金属络合鞣剂联合复鞣，优缺点互补，达到使成革粒面平细、粒纹清晰，填充性好，染色性能好的目的。

2）填充　不同的复鞣填充材料单独使用，效果各异。如填充性能，栲胶 > 丙烯酸树脂 > 氨基树脂 > 合成鞣剂，其中，栲胶和丙烯酸树脂增厚作用明显；粒面平细度，代替型合成鞣剂 > 氨基树脂 > 丙烯酸树脂 > 栲胶；粒面紧实度，丙烯酸树脂 > 栲胶 > 氨基树脂 > 代替型合成鞣剂，但丙烯酸树脂的收敛性大，用量不宜过高；氨基树脂比较柔软、弹性好，不影响染色。而用上述材料配伍，如栲胶（MIMOSA）3%、丙烯酸树脂（ART）3%、氨基树脂（RELUGAN D）3%、代替型合成鞣剂（PF）3%，联合复鞣填充可制得柔软、丰满、弹性好、粒面细致的坯革。

3）干燥

① 挤水伸展──→真空干燥──→回潮──→静置──→铲软──→震荡──→干伸展──→绷板，适合鞋面革。

② 挤水伸展──→真空干燥（水分 35%～40%）──→挂晾至干──→回潮（水分 30%）──→静置──→铲软──→干伸展──→绷板，适合软鞋面革。

4）涂饰　按高档鞋面革和软鞋面革的不同方法，分别涂饰，可制得不同风格的成革。

2.3.5　华北路山羊正面鞋面革

华北路山羊正面鞋面革的主要工艺措施如下。

1）浸水　淡干板，静态预浸水，加助剂促进皮层充水，适当机械作用，并在浸水过程中进行机械去肉。具体工艺条件如下。

划池浸水

静态预浸水：液比 8～10，时间 12～14 h。

动态主浸水：液比 8～10，雷米邦 A 3%、液体氢氧化钠（30%）2%～2.5%、次氯酸钠 2%（冬季不加），pH 值 8.5 左右，总时间 16～18 h，其中划动时间 2～3 h，pH 值约 8.5，然后再划动 2～2.5 h，出池去肉，回池浸泡过夜。

2）浸灰碱　涂脱毛糊脱毛后，中碱高灰浸灰碱，裸皮粒面平展细致，手感舒适，革身丰满有弹性。具体工艺条件如下。

液比 2.5，硫化钠 6～6.5 g/L、氯化铵 0.3%、食盐 4%，转停结合 2.5 h，加渗透剂 JFC 0.3%、熟石灰粉 10%，转停结合 8 h，停鼓过夜。

3）软化　胰酶与 3942 蛋白酶混合软化，使裸皮毛孔清晰，透气性好，无竖条纹。具体工艺条件如下。

液比 1.2，温度 36～38℃，胰酶 0.06%、3942 蛋白酶（5 万单位）0.12%、硫酸铵 0.4%、渗透剂 JFC 0.3%，时间 30 min，pH 值 7.8～8.2。

4）复鞣、填充　多种复鞣剂的综合性能比较，双氰胺树脂复鞣剂 XR 和栲胶 VE－RV（美国劳恩斯坦公司产品）是华北路山羊鞋面革较好的复鞣材料。XR 可改善成品革的粒面性能，提高强度，而且，具有选择填充性，对腹边的空松部位和乳头层与网状层之间连接的疏松部位多填充，减少了部位差和松面；VE－RV 具有一定的收敛性，也有较好的填充性。同时，这两种材料均不影响以后工序再用栲胶和树脂填充。

5）干燥　真空干燥，时间 1.5 min，真空度 450 mmHg、温度 70℃，干燥后坯革的水分含量 40% 效果好。不同复鞣方法的坯革按上述同样的干燥条件干燥，XR 复鞣的坯革在丰满、弹性、粒面平细度等方面最好，即该方法复鞣的坯革经得起真空干燥，不会因真空干燥后而瘪薄。

2.3.6　云贵路山羊软面革

针对云贵路山羊皮品质很差的特点，采用不同的工艺技术，制造平纹软面革、压花摔纹软面革、磨花双色软面革，可以用来制作软面鞋、软包袋、票夹、服装、手套，这是充分利用低质量的云贵路山羊板皮的原料皮资源，提高经济效益的有效途径。主要工艺措施如下。

1）浸水　采用静态和动态配合，加入适当的特种浸水助剂，促进生皮迅速充水。具体操作程序为大型椭圆划池预浸水（静态浸水），继之转鼓动态浸水，并加入罗姆公司的浸水酶制剂 Erhazym C，这对厚度部位差大、皮板枯瘦及撑板加工的云贵山羊板皮浸水有明显效果。

在浸水过程中不去肉，使较薄的网状层不会过度充水，油膜的存在，在同一条件下浸水和浸灰，乳头层受到的作用比网状层强，这可以使乳头层纤维的松散程度尽量同网状层协调一致，为提高成品革的丰满、弹性、粒面层无硬心打下良好的基础。

2）浸灰碱　中碱中灰，硫化钠 3%～3.5%，熟石灰粉 10%，使裸皮缓慢膨胀，充分松散胶原纤维有良好的效果。

3）软化　低温长时间软化，胰酶 0.15%、硫酸铵 0.5%，温度 33℃，时间 2 h。如果加入罗姆公司的酸性酶 Eropic M2000 0.8%，软化时间 3～4 h，效果更佳。

4）净面　山羊皮的净面，通常是放在软化后进行。对云贵路山羊皮，在软化过程中放入适当的橡胶球，滚磨裸皮，加强了机械净面作用，又不损伤粒面，有效地除去裸皮上残存的表皮、毛根、油脂皂化物及蛋白质分解产物，使裸皮粒面细洁、身骨柔软、透气性增强。

5）鞣制　油预鞣，并在此基础上，用戊二醛作为主鞣剂，降低红矾钠的用量，提高坯革的丰满性、柔软性、弹性和粒面细度。

鞣剂的用量：戊二醛 1%、铬 1%，适合软鞋面革；戊二醛 2%、铬 1.2%，适合服装（手套）革。

6）复鞣　选择三聚氰胺树脂 3N、耐光的丙烯酸类复鞣剂 RE、铬或含铬复鞣剂配伍是制造云贵山羊软面革较理想的复鞣技术。对于磨花或磨砂革再增加栲胶填充，可改善磨革性能。复鞣剂用量如下。

① 3N 3%、RE 4%、铬（以红矾计）0.5% 或 3N 3%、RE 4%、含铬鞣剂 Tannesco H 3%，适合平纹软面革和压花摔纹软面革。

② 3N 3%、RE 4%、铬（以红矾计）0.5%、栲胶 2% 或 3N 3%、RE 4%、Tannesco H 3%、栲胶 2%，适合磨花和磨



砂软面革。

7）压花 湿态压花，花纹稳定性差，花纹不均匀；干态压花，花纹能成形，但承受张力时易消失；微湿态压花，花纹均匀，效果明显，花纹的性能较好。

微湿态压花的工艺条件：坯革水分含量30%～35%、温度100℃、压力15 MPa、时间6～7 s。

压花板的花纹的选择，不宜选用常规的规则的花纹板和纹路很浅而细小的花纹板。即压花、压花摔纹及磨花革宜选不规则粗犷的大花纹，有利于解决革面的粒纹部位差，且不受转鼓摔软的影响。

8）磨花 磨花是做好磨花软面革的主要工序之一，用0#/3#砂布把压花形成的凸纹着色面部分或全部磨去，使革的粒面具有同一色调下强烈的反差现象，从而形成双色效应。

2.3.7 绒面鞋面革

山羊绒面鞋面革包括正面绒面革、正面粒绒（磨砂）革、反面绒革。工艺技术的特点是在正面鞋面革工艺技术的基础上，进一步提高革身的丰满柔韧性和弹性；提高磨革技术和染色技术，使绒毛短而细密、均匀，色泽饱满、鲜艳、均匀，有光泽。主要工艺技术如下。

1）皮坯的挑选 绒面鞋面革一般是从鞋面革的蓝湿皮中挑选面粗、伤残较多的低等级皮坯，但要注意伤残的深度，无论正面和反面，伤残的深度不得超过乳头层或网状层深度的30%，肉面无描刀，粒面的划伤愈合伤在主要部位不得有明显的伤痕。

2）复鞣 不同复鞣方法对成品革质量有很大的影响。

① 纯铬复鞣的坯革，柔软度较好，但磨绒后绒毛粗长，延伸性大，弹性较差。

② 铬、醛混合复鞣的坯革，丰满、弹性较好，但纤维分散过度，成品革较空松，磨绒后绒毛细密度不够，同时，对染色有较大影响，颜色不饱满，不鲜艳。

③ 纯植复鞣的坯革，成形性和紧实性较好，易磨绒，但丰满、柔韧性较差。

④ 铬、植混合复鞣的坯革，对染色效果影响不大，磨绒后，绒毛短而细密，革身紧实而丰满。

3）磨革前坯革的整理 磨绒前的挤水伸展、真空干燥、回潮、绷板等工序处理坯革对成品革的丰满、弹性，革身平整、绒毛细致有直接影响。挤水伸展的坯革含水分60%，真空干燥至水分40%，再挂晾干燥至水分15%后，经静置，回潮至水分28%～30%，绷板后，革身平整度好，丰满弹性适中，由于含水分量控制适当，皮革纤维的黏结程度减少，坯革好磨，磨出的绒毛细致、均匀，染色后光泽一致，有丝光感。

4）磨革 用工作面为600 cm的磨革机，先用180目砂布磨四肢和边肷部，从头部到臀部竖向重磨3遍，扫灰后，在宽工作面通过式磨革机上，用320目砂布竖向精磨2遍，既解决小磨革机产生的接辊印多，绒毛不均匀的缺陷，又保证了绒毛均匀，细致。

5）染色、加脂 如前述，复鞣为铬、植混合鞣的坯革先用直接性、酸性染料初染，再用碱性染料套染，染色的均匀性和成品革色泽的饱满度和鲜艳度较好。

加脂后期要选择有效的加脂剂进行表面加脂，使成品革的绒毛有丝光感。

2.4 绵羊服装革

绵羊板皮由于纤维组织的特征，主要用来制服装革。

高档绵羊服装革的主要工艺措施如下。

1）浸水、浸灰碱轻处理。

2）加强脱脂，平平加、煤油、2BA－2高效脱脂剂、餐具洗洁精在相同条件下的脱脂效果，以平平加与餐具洗洁精配伍较好。工艺条件：液比2，温度35～38℃，平平加2%、餐具洗洁精4%，时间90～120 min。

煤油脱脂必须在有回收装置的专门设备中进行，否则，煤油气体溢出对环境和工人健康有较大影响，同时，容易着火，引起火灾，所以一般工厂不宜采用。

3）铬复鞣和树脂复鞣 用0.2%的甲酸调pH值为3.8～4.0，铬复鞣使蓝湿革的表面电荷基本一致，并增加了蓝湿革的正电荷，这就为以后的中和、染色、复鞣填充奠定了良好的基础，并对提高染色的均匀性和染料的上色率起着重要的作用。

先铬复鞣、染色、树脂复鞣，然后加脂，既提高了染料的上色率，又增加了颜色的均匀性。染色后复鞣、加脂，既有利于复鞣剂的结合，又不影响油脂均匀渗透和分布。由于复鞣剂含有较多活性基，无论是渗透还是结合都比油脂强，先复鞣后加脂，可以说复鞣剂是油脂的载体，便于油脂与革纤维的渗透和结合。

4）分步加脂 是当今皮革制造的新技术，使油脂在革纤维中分布更均匀，结合牢度和吸净率更高。树脂复鞣前加2%～4%的油脂，一方面起到了加脂的作用，另一方面有利于树脂复鞣剂的渗透，并在革纤维间均匀分布和更好的结合。树脂复鞣结束后用0.2%的甲酸调整pH值至3.8～4.0，使树脂复鞣剂沉积于革纤维间，换浴再加10%～12%的油脂进行主加脂，使油脂在整个革的断面上呈梯度结合。这种加脂—复鞣—加脂的方法，成品革粒面平细，革身柔软、丰满、弹性好。

5）干削匀 由于绵羊皮的纤维编织比较疏松，部位差较大，无论浸灰碱或浸酸裸皮削匀，还是蓝湿革削匀都会影响成品革的紧实性和增大部位差，因此，对绵羊服装革实施干削匀，即对染色加脂后的干坯革削匀，可以提高成品革的均匀性、紧实性和减少部位差。

2.5 涂饰新技术

现代涂饰出现了许多新技术、新材料和新方法。如补伤技术、阳离子涂饰技术、移膜贴面技术、印花技术、各种效应涂饰技术都适用于羊皮革。

效应涂饰技术，如：苯胺效应、打光或抛光效应、压花双色效应、擦色效应、仿古效应、斑点效应（含雨滴效应）、金属效应、珠光效应、镭射效应、梦幻效应、碾碎效应、龟裂效应、石磨效应、仿磨砂效应等等。这些效应涂饰用在羊皮革上，可满足不同消费者，尤其是女性消费者，追求时尚和美的要求。同时，变换不同的涂饰材料，使用不同的涂饰技术，不仅可以使成品革显示不同的风格，而且，还可以提高低级原料皮的使用率和成品革的档次。

3 工艺举例

3.1 湿加工工艺

3.1.1 山羊打光鞋面革

山羊打光鞋面革的湿加工工艺见表7.4-1。

3.1.2 山羊正面鞋面革

山羊正面鞋面革的湿加工工艺见表7.4-2。

3.1.3 山羊绒面鞋面革

山羊绒面鞋面革的湿加工工艺见表7.4-3。

3.1.4 山羊正面服装革（汉口路）

汉口路山羊正面服装革湿加工工艺见表7.4-4。

3.1.5 山羊正面服装革（四川路）

四川路山羊正面服装革的湿加工工艺见表7.4-5。

3.1.6 山羊正面服装革（华北路）

华北路山羊正面服装革的湿加工工艺见表7.4-6。

表 7.4-1　山羊打光鞋面革湿加工工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	山羊盐湿皮					按厚、中、薄及大、中、小分档
2	称重						作为以下工序用料依据
3	浸水						
①	预浸水（划池）	水	300～400	18～20	≈4 h		静泡 3～4 h，转动 20 min，换水
		JFC（渗透剂）	0.5				
②	主浸水（划池）	水	300～400	18～20	18～20 h		先转 30 min，以后每 2 h 转 30 min，转 3～4 次，次晨转 30 min，水洗，出鼓
		JFC	0.5				
4	去肉						在去肉机上“一刀法”，重点是颈肩部和背脊线
5	脱毛						
①	脱毛糊	硫化钠（g/L）			3～4 h		用涂碱工具或机器逐张涂于肉面，按张肉面朝里，毛面朝外，沿背脊线对折，每 30～35 张堆置一堆，3～4 h 后堆毛
		（头颈、背脊、臀部）					
		大皮	42～45				
		中皮	35～36				
		小皮	30～32				
		（边腹部）	15～20				
		硫酸铵	0.5				
		（按灰浆重）					
		熟石灰(浓度)	18～20°Be′				
②	推毛						按毛色分档（黑、白、花）用推毛工具人工推毛，全身推净，避免划伤粒面
6	称重						作为以下工序用料依据
7	浸灰碱（划池或转鼓）	水	250～300	18～20	16～18 h		转鼓转速≤8 r/min；加入硫化钠转 90 min 后，加入石灰，硫酸铵，转 60 min，以后每1 h转 20 min，转 3～4 次后停鼓过夜，次晨转 20 min，出鼓
		硫化钠（g/L）	3.6～3.8		90		
		熟石灰粉	10				
		硫酸铵	0.3		60		
8	去肉						在去肉机上，要求将烂肉去净
9	修边						
10	称重						作为以下工序用料依据
11	脱灰碱	水	100～150	18～20	30	8～8.5	终点用酚酞指示剂检查臀部切口留 1/3～1/4红心
		硫酸铵	0.6				
		盐酸（36%）	0.6～0.7				
12	水洗						每次 5 min，重复 2～3 次，使鼓内水温达 36～38℃
	流水洗	水		35～40	10		
	闷水洗	水	200	35～40	15		
13	软化	水	150	36～38	25～30		
		硫酸铵	0.5				
		胰酶（1:25）	0.05～0.06				
14	净面	食盐	3～4	10～15			软化后将水控干，加入食盐后转 10～15 min
15	水洗	水	150	35～38	10～15		
16	浸酸	水	100	18～20	20～30	3.2～3.4	加入食盐后转 3～5 min，再加入硫酸和甲酸；终点用甲基橙指示剂检查臀部切口留 1/3～1/4 黄心
		食盐	8				
		硫酸（66°Be′）	0.8				
		甲酸（85%）	0.3				



续表 7.4-1

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
17	铬鞣	废浸酸液	1/2～2/3				加碳酸氢钠提碱：先用 10 倍热水化开，分 6 次，每次间隔 15 min，加完后转 60 min；补加热水后转 120 min 后停鼓过夜，次晨转 30 min，测收缩温度达要求后，水洗、出鼓
		阳离子加脂剂	0.5		30		
		铬液（盐基度 33%）	3.0（折红矾）		60		
		醋酸钠	0.8		120		
		碳酸氢钠	1.2		15×6+60		
		水	80	70	120		
18	搭马				24 h		要求逐张搭平
19	分类挑选	蓝湿革					
20	挤水						
21	削匀						厚度 1.8～2.4 mm（双层）
22	称重						增重 50%，作为以下工序用料依据
23	复鞣	水	80～100	35～40			碳酸氢钠的溶化和添加方法同 17，加完后转 60 min 停鼓过夜，次晨转 20 min，出鼓
		铬液(盐基度 38%～40%)	1.5（折红矾）		10		
		硫酸铝	3.0		90		
		碳酸氢钠	0.8		15×3+60		
24	中和	水	150	36～38	30	5.5～6.0	中和前流水洗；终点用溴甲酚绿检查臀部切口留 1/3 黄心
		碳酸氢钠	1.0				
		醋酸钠	0.6				
25	水洗	水	150	40～50	10×3		
26	染色、加脂	水	200～250	50～55			第一次加染料先加染料总用量的 2/3
		氨水	0.5		5		
		染料	适量		40		
		甲酸（85%）	0.3		20		
		加脂剂	4～5		60		
		染料	余下的 1/3		30		
		甲酸（85%）	0.3		20		
27	填充	水	200～250	35～40			水洗，出鼓
		多功能复鞣剂	4～6		60		
		栲胶	2～4		60		
		树脂复鞣剂	3～5		60		
		阳离子加脂剂	1.0		20		

表 7.4-2 山羊正面鞋面革湿加工工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	山羊盐湿皮					按厚、中、薄及大、中、小分档
2	称重						作为以下工序用料依据
3	预浸水（转鼓）	水	250～300	18～20	3～4 h		转 10 min，停 3～4 h，换水
4	主浸水（转鼓）	水	250～300	18～20	18～20 h		转 30 min，停鼓过夜，次晨转 30 min，以后每 1 h 转 30 min，共 3 次，水洗，出鼓
		次氯酸钠	1.0				
		渗透剂	0.1～0.3				
5	去肉						在去肉机上“一刀法”，重点是颈肩部和背脊部
6	脱毛						



序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
①	脱毛糊	硫化钠（g/L）		常温			用涂碱工具或机器逐张涂于肉面，按张肉面朝里，毛面朝外，沿背脊线对折，堆放，高度 < 1 m
		颈肩、背脊部	35 ~ 36				
		边腹部	15 ~ 20				
		硫酸铵	0.5（灰浆重）				
		熟石灰粉（灰浆浓度）	18 ~ 20°Be′				
②	推毛						用机器或人工，推干净
7	称重						作为以下工序用料依据
8	浸灰碱	水	250 ~ 300	18 ~ 20	16 ~ 18 h		转 90 min，以后每1 h转 20 min，共 4 次，停鼓过夜，次晨转 20 min，以后每 1 h转 10 min，共 4 次，水洗，出鼓
		硫化钠（g/L）	3.5 ~ 3.8				
		PROLIME AR	0.8				
		熟石灰粉	10.0				
9	去肉						在去肉机上，烂肉去净
10	修边						
11	水洗	水	200	18 ~ 20	20	8 ~ 8.5	
	流水洗				30 ~ 60		
12	脱灰碱	水	100 ~ 150	18 ~ 20	30	8 ~ 8.5	终点用酚酞指示剂 检查臀部切口留 1/3 ~ 1/4 红心
		氯化铵	0.5				
		盐酸	0.8				
13	水洗	水	150	35 ~ 38	20 ~ 30		
14	软化	水	120 ~ 150	37 ~ 38	25 ~ 30		
		氯化铵	0.5				
		PROENZYM	0.3				
		C—20					
15	净面	食盐	4.0	15			软化后将水控干
16	水洗	水	150	30 ~ 35	15		
17	浸酸	水	100	18 ~ 20	30	3.2 ~ 3.4	终点用甲基橙检查臀部切口留 1/3 ~ 1/4 黄心
		食盐	8.0				
		硫酸（66°Bé）	1.0				
		甲酸（85%）	0.5				
18	铬鞣	废浸酸液	1/2				碳酸氢钠先用 10 倍热水化开，分 6 次，每次间隔 15 min，从轴孔缓缓加入，加完后转 60 min，补加热水，转 120 min 后停鼓过夜，次晨转 20 min，水洗，出鼓
		铬鞣剂 KMC	8.0		60		
		醋酸钠	0.8				
		碳酸氢钠	1.0		15 × 6 加 60		
		水	80	70	120	3.8 ~ 4.0	
19	搭马				24 h		要求逐张搭平
20	挤水						在挤水机上进行
21	削匀						厚度 1.8 ~ 2.4 mm（双层）
22	称重						增重 50%，作为以下工序用料依据
23	流水洗			18 ~ 20	15 ~ 20		
24	铬复鞣	水	150	35 ~ 40			加 KMC 转 30 min 后停鼓过夜
		阳离子加脂剂	0.5		20		
		LECOSIN H－18	2.0	30			
		铬鞣剂 KMC	2.0	30		4 ~ 4.2	



续表 7.4-2

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
25	流水洗			18～20	15～20		
26	中和	水	150		30	5～5.5	
		甲酸钠	1.5				
		LECOSIN CDD	1.5				
		碳酸氢钠	0.2				
27	水洗	水	150	40～45	10		
28	复鞣	水	150	35～40	60		
		LECODIN FILL	4.0				
		LECOSIN CF/T	6.0				
		LECOSIN OLS	6.0				
		LECOSIN CN	2.0				
29	水洗	水	150	35～40	10		
30	染色、加脂	水	250	50～55			加甲酸转 20 min 后水洗，出鼓
		氨水	0.5		5		
		酸性染料 ATT	1.5		30		
		直接染料 AF	1.0		30		
		IDROSIN TS	1.0				
		IDROSIN WL	3.0		60		
		甲酸（85%）	1.0		20		
31	填充	水	200	35～40			
		栲胶	4.0		60		
32	二次染色	水	150	50～55			加甲酸转 20 min 后水洗，出鼓
		阳离子染色助剂	0.5		20		
		直接染料 AF	0.8		30		
		甲酸（85%）	0.8		20		

表 7.4-3 山羊绒面鞋面革湿加工工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	山羊淡干板					按路分、厚度、面积分档
2	一次浸水（大型划池）	水	1 000～1 200	夏季 18～20	46～48 h		静泡 16～20 h 后，划动 3～4 h，加入次氯酸钠后划动 30 min，停鼓过夜，次日划动 3～4 h
		雷米邦	3.0	冬季 24～26			
		液碱（30%）	2.5				
		次氯酸钠	2.0				
3	去肉						在去肉机上，颈肩、背脊重处理
4	二次浸水（大型划池）	水	1 000～1 200	18～20	14～16		
5	脱毛						
①	涂脱毛糊	硫化钠（g/L）	42～45	25～30	3～4 h		全张涂匀，无流浆，无烧毛
		硫酸铵	0.5（灰浆重）				
		熟石灰粉（灰浆浓度）	16°～18°Bé				



续表 7.4-3

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
②	推毛						全张推净，避免刮伤
6	称重						作为以下工序用料依据
7	浸灰碱	水	200～250	22～26	24～26 h		转 1.5 h，停 1 h，转 1 h，停 1 h，加入石灰，转 1 h，停 1 h，转 1 h，停鼓过夜，次日上午转 30～45 min，停鼓，下午出鼓前转 30～45 min
		硫化钠（g/L）	3.5～3.8				
		硫酸铵	0.3				
		渗透剂 JFC	0.3				
		熟石灰粉	10				
8	去肉						在去肉机上，“二刀法”
9	称重						作为以下工序用料依据
10	水洗	水	50	18～20	20～30		
		水	300		5×6		
11	脱灰碱	水	80～100	18～20	30	8.5～9.0	终点用酚酞检查 臀部切口留 1/4 红心
		硫酸铵	0.6				
		盐酸（36%）	0.6				
12	水洗	水	100	38～40	5×3		
13	软化	水	100～120	36～38	25～30	8～8.5	
		胰酶	0.06				
		3942 蛋白酶(5 万单位)	0.12				
		硫酸铵	0.4				
		渗透剂 JFC	0.2				
14	水洗	水	100	18～20	5×3		
15	浸酸	水	100～120	18～20	30	3.4～3.6	
		食盐	8.0				
		甲酸（85%）	0.3				
		硫酸（66°Bé）	0.7～0.8				
16)	铬鞣	废浸酸液	100			4～4.2	红矾用 10 倍温水溶化，加入硫酸，从鼓门加入，加入铬液，转 60 min 后，分次加硫代硫酸钠，加完转 60 min，补加热水后转 4～6 h，停鼓过夜，次晨转 30 min，出鼓
		硫酸（66°Bé）	0.4～0.5				
		红矾	1.2				
		铬液(盐基度 5%～10%)	12		60		
		硫代硫酸钠	5.0		15×6＋60		
		水	80	70			
17	搭马				24 h		
18	挑选分类						
19	挤水						
20	削匀						厚度：大皮 1～1.2 mm、中皮 0.9～1 mm、小皮 0.8～0.9 mm，单层
21	称重						作为以下工序用料依据
22	回软	水	150	40～45	1～2 h		
		渗透剂 JFC	0.3				
23	水洗	水	100	40～45	5×2		



续表 7.4-3

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
24	复鞣	水	150	38～42			加栲胶转 60 min 停鼓过后，次晨转 30 min
		铬液（盐基度 40%）	6.0				
		铝明矾	0.5		60		
		苯二甲酸钠	0.5		90		
		栲胶	1.5		60		
25	水洗	水	100	35～40	10×3		
26	中和	水	150	38～42			
		碳酸氢钠	1.0		30		
		XR	4.0		60		
27	水洗	水	100	50～55	5×3		
28	加脂	水	150	38～42			
		硫酸化油	3.0		60		
29	水洗	水	100	38～42	10×2		
30	削粒面						在削匀机上进行

表 7.4-4　汉口路山羊正面服装革湿加工工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	汉口路山羊淡干板					按肥瘦、老嫩、大、中、小分档
2	预浸水（大型划池）	水	1 000～1 200	18～22	44～48 h		夏季加防腐剂，第二天适当划动
3	去肉						在去肉机上，颈肩、背脊部重处理
4	浸水（大型划池）	水	1 000～1 200	18～22	12～15		适当划动
5	去肉						在去肉机上，烂肉去净
6	脱毛						
①	脱毛糊	硫化钠（g/L）			4～6 h		
		厚皮	35～40				
		一般厚度皮	30～35				
		熟石灰粉（灰浆浓度）	14～17°Bé				
②	推毛						
7	称重						作为以下工序用料依据
8	浸灰碱	水	250～300	22～25	16～20 h		转 90 min，停 60 min，转 30 min，停 60 min，转 30 min，停鼓过夜，次日上午，转 30 min，倒去浸灰碱液 1/2，加入石灰粉，灰液浓度 12～15Bk，转 60 min，停 60 min，转 30 min，停 60 min，转 30 min，停鼓过夜
		硫化钠（g/L）					
		大皮、松软皮	3.5～3.8				
		一般皮	4.0～4.2				
		小皮、硬皮	4.2～4.5				
		渗透剂 JFC	0.1				
		熟石灰粉（灰液浓度）	12°～15°Bé		16～18 h		
9	去肉						在去肉机上，肉里去净
10	剖层	厚度：					
		松软皮 2.2～2.5 mm（双层），硬皮 1.8 mm（双层）					

续表 7.4-4

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
11	浸新灰	水	250～300	20～22	14～16 h		转 90 min，停 60 min，转 30 min，停 60 min，转 30 min，停鼓过夜，次晨 30 min，出鼓
		熟石灰（灰液浓度）	12°～15°Bé				
12	称重						作为以下工序用料依据
13	水洗						
	闭门水洗	水	150	18～22	10	裸皮表面	
	流水洗	水	100	18～22	1～2 h	9.5～10.0	
14	脱灰碱	水	150	30～32	60	7.0～7.2	
		硫酸铵	0.5				
		盐酸（36%）	0.8～1.2				
15	水洗	水	100	35～38	10×2		
16	软化	水	150	36～38	45～60	7.5～8.0	
		渗透剂 JFC	0.1				
		胰酶	0.12				
		硫酸铵	0.5				
17	净面	食盐	3.0		10～15		软化后，将水控干，加入食盐
18	水洗	水	150	30～32	15		
		水（流水洗）	100	18～20	10		
19	浸酸	水	100	18～20	60～70	2～2.3	
		食盐	8.0				
		硫酸（66°Bé）	1～1.2				
		甲酸（85%）	0.3				
20	鞣制	废浸酸液	100				红矾钠 30 倍水化开，15 min 内加完；硫代硫酸钠，8 倍水化开；补加热水后转 60 min，停鼓过夜
		铬液（盐基度 0～5%）	2.2（折红矾）		90		
		红矾钠	1.1		120	2.2～2.4	
		硫代硫酸钠	5.0		15×6+60		
		水	50～60	60	120		
21	搭马				24 h	逐张搭平	
22	挑选分类						
23	挤水						
24	削匀	厚度 厚皮 0.6～0.8 mm（单层）					
		薄皮 0.4～0.6 mm（单层）					
25	称重						作为以下工序用料依据
26	脱脂	水	150	35	30		
		平平加	0.2				
27	水洗	水	150		5×3		
28	复鞣	水	150	40			
		KS-1	1.5	90			
		铬液（盐基度 40%）	1.0(按红矾计)	120			
29	水洗	水	100		10×3		
30	中和	水	150	32～35	90	5.5～6.0	终点用溴甲酚绿检查臀部切口，无色
		重碳酸氢铵	1.1～1.2				





续表 7.4-4

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
31	水洗	水	100	45～50	10×2		
32	染色、加脂	水	150～200	55～60			
		染料	2.0～3.0		60		
		加脂剂	6.0		90		
		甲酸（85%）	0.7～0.8		30		
		阳离子加脂剂	1.0				
		柔软剂 SCM	0.8		60		

表 7.4-5 四川路山羊正面服装革湿加工工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	四川路山羊盐湿皮					
2	预浸水	水	300	18～20	2 h		
3	浸水	水	300	18～20	14～16 h		中间适当少转、停鼓过夜
	渗透剂 JFC		0.5				
4	去肉						在去肉机上，“一刀法”
5	浸水	水	300	18～20	16～18 h		转动 30 min 后，停鼓过夜
		PELLVIT C	0.5				
		脱脂剂	0.5				
		碳酸钠	1.5				
		渗透剂 JFC	0.3				
6	脱毛						
①	脱毛糊	硫化钠（水重计）	12	18～20	3～4 h		
		熟石灰粉（灰浆液度）	22°～24°Bé				
②	推毛						要求推干净
7	浸灰碱	水	250		18～20 h		加硫化钠转 60 min，以后每 1 h 转 5 min，转 3 次后停鼓过夜
		ERHAVIT MB	1.5				
		锯末	1.0				
		脱脂剂	0.5		30		
		熟石灰粉	2.0				
		硫化钠（60%）	1.0		60		
8	去肉						在去肉机上，“二刀法”
9	浸新灰	水	300	18～20	18～20 h		转 30 min，停 1 h，以后每 1 h 转 5 min，共 3 次，停鼓过夜，次晨转 30 min
		EA	0.5				
		熟石灰粉	6.0				
10	水洗						
	闭门水洗	水	100	18～20	10×3		
	流水洗	水	100	18～20	60		
11	脱灰碱	水	100	30	45		脱灰程度：完全脱尽
		氯化钠	2.0				



续表 7.4-5

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
12	水洗	水	100	35～38	10×2		
13	软化	水	100	40	120		
		OROPON G	2.0				
		脱脂剂	0.5				
14	水洗	水	100	30～32	10		
15	浸酸	水	80	18～20			
		氯化钠	8.0		10		
		甲酸（85%）	0.5		15		
		硫酸（66°Bé）	1.1		120		
16	铬鞣	废浸酸液	1/2				补加热水转 2 h 后停鼓过夜，次晨转 20 min，出鼓
		铬粉	3.0		30		
		铬粉	3.0		60		
		TANHESCO　H	0.5		4 h		
		水	80	70	2 h		
17	搭马				24 h		
18	挑选分类						
19	称重						作为以下工序用料依据
20	回软	水	200	30～35	20		
		平平加	0.2				
21	复鞣	水	150	35～40			加 WT 转 90 min 后停鼓过夜，次晨转 30 min
		铬粉	4.0		90		
		PERMASOL　WT	4.0		90		
22	中和	复鞣废液	全部	35～40			
		醋酸钠	1.0		30		
		碳酸氢铵	0.5		30	5～5.5	
23	水洗	水	100	50～55	10		
24	染色加脂	水	200～250	55～60			
		染料	3.0		60		
		硫酸化植物油	4.0				
		合成油	4.0				
		亚硫酸化鱼油	4.0				
		复合加脂剂	2.0		60		
		甲酸（85%）	1.0		60		
		阳离子加脂剂	1.0		30		

表 7.4-6　华北路山羊正面服装革湿加工工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	华北路山羊淡干板					按厚、中、薄及大、中、小分档
2	预浸水（大型划池）	水	1 000～1 200	18～20	3～4 h		静泡



续表 7.4-6

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
2	预浸水（大型划池）	水	1 000～1 200	18～20	48 h		间歇稍加划动
		渗透剂JFC	0.5				
		次氯酸钠	0.5				
3	去肉						在去肉机上，“一刀法”
4	浸水（转鼓）	水	200～300	18～20	16～18 h		间歇轻微转动
		渗透剂JFC	0.3				
		次氯酸钠	0.2				
5	去肉						在去肉机上，“二刀法”
6	脱毛						
①	脱毛糊	硫化钠（g/L）	35～40				
		灰浆浓度	20°Bé		3.5～4 h		
②	推毛						要求推干净，不得划伤皮面
7	称重						作为以下工序用料依据
8	浸灰碱	水	200	25～30	16～18 h		
		硫化钠（g/L）	4.5～4.8				
		渗透剂JFC	0.1				
		熟石灰粉	10		35～40 h		
9	去肉						
10	称重						增重30%作为以下工序用料依据
11	复浸灰	水	200	18～20	16～18 h		
		浸灰碱废液	10				
		熟石灰粉（灰液浓度）	15°Bé				
12	水洗	水（流水洗）	100		充分水洗	<8.4	
13	脱灰碱	水	200	25～30	60	7～7.5	
		盐酸（36%）	1～1.4				
		氯化铵	0.5				
14	水洗	水	100	35～38	10		
15	软化	水	200	38～40	45～60		
		氯化铵	0.5				
		胰酶（1:25）	0.1				
		渗透剂JFC	0.1				
16	净面	食盐	3.0		15		软化后将鼓内水控干
17	浸酸	水	100	18～20	60	2～2.2	浸酸前流水洗 停鼓过夜
		食盐	8.0				
		硫酸（66°Bé）	1～1.2				
		甲酸（85%）	0.3				
18	鞣制	废浸酸液	全部				补加热水转120 min停鼓过夜，次晨转20 min
		铬液（盐基度0～5%）	2.2		60		
		红矾钠	1.1		120		
		大苏打	5.0		15×5+120	4.0	
		水	80	70	120		



续表 7.4-6

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
19	搭马				24 h		
20	挑选分类						
21	挤水						
22	削匀	双层厚度 1.5～1.6 mm					
23	称重						作为以下工序用料依据
24	水洗	水	100	18～20	10		
25	回软	水	200	45	30		
		平平加	0.2				
26	复鞣	水	250	45			停鼓过夜
		铬液（盐基度 40%）	1～1.5 （按红矾计）		120		
27	醛鞣	水	200	18～20			
		改性戊二醛	4.0		120		
28	中和	在醛鞣废液中进行			90	6.5～6.7	
		碳酸氢铵	1.2				
29	水洗	水	100	50～55	10		
30	染色	水	200	50～55	90		
		染料	3.0				
31	加脂	水	200	55～60	60		
		PCS	3.0				
		SE	4.0				
		两性加脂剂	2 .0				
		亚硫酸化鱼油	2.0				
32	填充	在加脂废液中进行					
		XR	2.0		45		
		甲酸（85%）	0.6		30		

3.1.7 山羊正面服装革（云贵路）

云贵路山羊正面服装革湿加工工艺见表 7.4-7。

表 7.4-7 云贵路山羊正面服装革加工工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	云贵路山羊淡干板					按路分、毛色、厚薄、大小、老嫩分
2	称重						作为以下工序用料依据
3	浸水（划池）	水	800～1 000	18～20	16～18 h		
		渗透剂 JFC	0.3				
		漂白粉	0.03～0.05				
4	浸水（划池）	水	800～1 000	18～20	16～18 h		间歇划动
		硫化钠（60%）	0.3				
5	去肉						在去肉机上，颈肩、背脊重处理
6	浸水（转鼓）	水	300	18～20	14～16 h		间歇转动，每次 5 min
		渗透剂 JFC	0.3				
7	去肉						在去肉机上，肉里去净



续表 7.4-7

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
8	脱毛						
①	脱毛糊	硫化钠（g/L）		18～20	4～5 h		
		颈肩、背部、臀部	55～60				
		边腹部	35～40				
		氯化铵（按浸水皮重）	0.5				
		熟石灰粉（灰浆浓度）	18°～20°Bé				
②	推毛						
9	称重						作为以下工序用料依据
10	浸灰碱	水	200～250	18～20			转 60 min，停 60 min，转 30 min，以后每 1 h 转5～10 min，共 5～6 次，停鼓过夜
		硫化钠（g/L）	6～6.5				
		浸灰助剂	0.5				
		渗透剂 JFC	0.3				
		熟石灰粉	5～8		16～20 h		
11	浸灰	浸灰碱废液	2/3				转 60 min，停 60 min，转 30 min，以后每 1 h 转 5～10 min，共 5～6 次，停鼓过夜
		熟石灰粉	10				
		浸灰助剂	0.5		16～20 h		
12	去肉						在去肉机上，肉里去净，头颈多一次
13	复浸新灰	水	200～250	18～20			转 60 min，停 60 min，转 30 min，以后每 1 h 转5～10 min，共 5～6 次，停鼓过夜
		硫化钠（g/L）	1～2				
		熟石灰粉	10～15				
		浸灰助剂	0.5		16～20 h		
14	称重						作为以下工序用料依据
15	水洗						
	闭门水洗	水	150	18～20	10×2		
	流水洗	水	100	18～20	充分水洗	8～8.5	
16	脱灰碱	水	150～200	28～30	60		脱灰程度：脱尽
		盐酸（36%）	1～1.5				
		氯化铵	1.0				
17	水洗	水	100	37～38	10～15		
18	软化	水	100～150	37～38	45～60		
		胰酶（1:25）	0.15～0.2				
		氯化铵	0.5				
		渗透剂 JFC	0.1				
19	盐净面	食盐	3～4				软化后将鼓内水控干
20	水洗	水	150	30～35	10		
21	浸酸	水	80～100	18～20	60	2.2～2.5	停鼓过夜，次晨转 10 min
		食盐	8.0				
		甲酸（85%）	1.0				
		硫酸（66°Bé）	1.2～1.5				



序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
22	鞣制	废浸酸液	全部	18～20			补加热水转 120 min 后停鼓过夜，次晨转 20 min
		铬液（盐基度 0～5%）	2.0		60		
		红矾钠	1.0		120		
		大苏打	5.0		15×5+60		
		水	50～70	40～45	120		
23	搭马				24 h		
24	挑选分类						
25	挤水						
26	削匀	单层厚度 0.7～0.75 mm					
27	称重						作为以下工序用料依据
28	水洗	水（流水洗）	100	18～20	10		
29	回软	水	100～150	35～40	60		
		平平加	0.5				
30	复鞣	水	100～150	40～42			
		铬粉（盐基度 40%～45%）	1.5（按红矾计）		90		
31	中和	水	150～200	18～20	60	5.5～6.0	中和程度：全透
		碳酸氢铵	1.0				
		醋酸钠	0.8				
32	染色、加脂	水	150～200	50～55			
		染料	2.5～3.0		60		
		加脂剂	12～13		60		
		甲酸（85%）	1.0		3.0		
		ART－Ⅱ	2.0				
		LECOSIN FF	2.0		60		
		阳离子油	1.0		30		

3.1.8 山羊正面服装/手套革

山羊正面服装/手套革湿加工工艺见表 7.4-8。

表 7.4-8 山羊正面服装/手套革湿加工工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	山羊盐湿皮（四川路）					按厚、中、薄及大、中、小分
2	称重						作为以下工序用料依据
3	浸水						
①	预浸水（转鼓）	水	250～300	18～20	3～4 h		转 30 min，停 3～4 h，出鼓
②	主浸水（转鼓）	水	250～300	18～20	18～20 h		转 30 min，停鼓过夜，次晨转 30 min，以后每 1 h 转 30 min，共 3 次，水洗，出鼓
		次氯酸钠	1.0				
		渗透剂 JFC	0.1～0.3				
4	去肉						在去肉机上，颈肩和背脊重处理
5	脱毛						



续表 7.4-8

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
①	脱毛糊	硫化钠（g/L）			4～5 h		
		颈肩、背脊、臀部	40～42				
		边腹部	15～20				
		硫酸铵	0.5				
		熟石灰粉（灰浆浓度）	18～20°Bé				
②	推毛						全身推净，不得划伤皮
6	称重						作为以下工序用料依据
7	浸灰碱	水	250～300	18～25	16～18 h		转鼓转速不高于 8 r/min；转 120 min，停 60 min，以后转 60 min，停 60 min，共 3 次，停鼓过夜，次晨转 30 min，水洗、出鼓
		硫化钠（g/L）	5～5.5				
		熟石灰粉	10				
		浸灰助剂	0.3				
		渗透剂 JFC	0.1				
8	复浸灰	浸灰碱废液	2/3	18～25	16～18 h		转 60 min，停 60 min，共 3 次，停鼓过夜，次晨转 30 min，水洗，出鼓
		熟石灰粉	10				
		浸灰助剂	0.5				
9	去肉						在去肉机上，肉里去净
10	复浸新灰	水	250～300	18～25	16～18 h		转 60 min，停 60 min，共 3 次，停鼓过夜，次晨转 20 min，出鼓
	熟石灰粉		10～15				
	浸灰助剂		0.5				
11	称重						作为以下工序用料依据
12	水洗	水（流水洗）	100	18～20	充分水洗	8～8.5	
13	脱灰碱	水	150～200	25～30	60	7.5～8.0	脱灰碱程度：脱尽
		盐酸（36%）	1.1～1.8				
		氯化铵	0.5				
14	水洗	水	150	35～38	(5～10)×3		
15	软化	水	100～150	37～38	45～60	7.0～7.5	
		氯化铵	0.5				
		胰酶（1:25）	0.12～0.15				
		渗透剂 JFC	0.3				
16	盐净面	水	0				
		食盐	3～4		15		
17	水洗	水（流水洗）	100	18～20	15		
18	浸酸	水	80～100	18～20	60	2～2.3	转 60 min 后，停鼓过夜
		甲酸（85%）	0.3				
		硫酸（66°Bé）	1.2～1.5				
19	铬鞣	废浸酸液	全部				
		铬液（盐基度 0～5%）	2.0（按红矾计）		60		
		红矾钠	1.0		120		
		大苏打	5.0		15×6+120		
		水	80	70	120		停鼓过夜，次晨转 20 min
20	搭马				24 h		



续表 7.4-8

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
21	挑选分类						
22	挤水						
23	削匀	单层厚度 0.6～0.8 mm					
24	称重						作为以下工序用料依据
25	水洗	水（流水）	100	18～20	10		
26	回软	水	150	35～40	30		
		平平加	0.3				
27	复鞣	水	100～150	40～45	90～120		
		KS－1	2.0				
28	醛鞣、中和	水	100～150	18～20			
		改性戊二醛	4.0		120		
		碳酸氢铵	1.0～1.2		90	5～5.5	停鼓过夜，次晨转 20min
29	水洗	水	150	40～45	5×3		
30	染色、加脂	水	150～200	50～55			
		氨水	0.5		10		
		染料	3.0		60		
		加脂剂	10～12		60		
		甲酸（85%）	0.5～1.0		30		

3.1.9 山羊反面绒服装革

山羊反面绒服装革湿加工工艺见表 7.4-9。

表 7.4-9 山羊反面绒服装革湿加工工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	山羊淡干板					薄皮，按新、陈板、面积分档
2	称重						作为以下工序用料依据
3	浸水（大型划池）	水	1 000～1 200	20～26	16～20		
		雷米邦	3.0				
		液体烧碱（30%）	3.0		3～4 h		
		次氯酸钠	2.0				划动 30 min，停鼓过夜，次日划动 3～4 h
4	去肉						在去肉机上，颈肩、背脊重处理
5	二次浸水	水	1 000～1 200	20～26	16～18		
6	脱毛						
①	脱毛糊	硫化钠（g/L）	42～45	25～30	3～4 h		
		硫酸铵	0.5				
		熟石灰粉（灰浆浓度）	18°～20°Bé				
②	推毛						基本推净，避免划伤皮
7	称重						作为以下工序用料依据

续表 7.4-9

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
8	浸灰碱	水	200	24~26	16~18 h		加石灰前转 1.5 h，停 30 min，加石灰转 1 h，停 30 min，转 1 h，停鼓过夜，次日上午转 30~45 min
		硫化钠（g/L）	10~11				
		浸灰助剂	1~1.5				
		硫酸铵	0.3~0.5				
		渗透剂 JFC	0.3				
		熟石灰粉	10				
9	复浸新灰	水	200	24~26	24~30 h		
		熟石灰粉	15				
10	去肉						在去肉机上，“二刀法”
11	称重						作为以下工序用料依据
12	水洗	水	300	24~26	20		
		水（流水）	100	24~26	30~60		
13	脱灰碱	水	100	24~26	30	8.5~9.0	
		硫酸铵	0.6				
		盐酸（36%）	0.4~0.6				
14	水洗	水	100	35~38	5×3		
15	软化	水	100~120	36~38	30~40	8~8.5	
		硫酸铵	0.4				
		胰酶（1:25）	0.15				
		3942 蛋白酶（5 万单位）	0.2				
		渗透剂 JFC	0.2				
		锯末	1.0				
16	水洗	水	150	24~26	5×3		
17	浸酸	水	100~120	24~26	6~7 h		转 1 h 后，停 5~6 h
		食盐	10				
		甲酸（85%）	0.3				
		硫酸（66°Bé）	1.2~1.4				
18	铬鞣	废浸酸液	全部				
		红矾钠	1.45				红矾钠加入用 10 倍水稀释的硫酸中，从轴孔加入
		硫酸（66°Bé）	1.5				
		铬液（盐基度 5%~10%）	3.0（按红矾计）		120		
		大苏打	5.0		15×5+60	3~3.4	再转 4~6 h，停鼓过夜，次晨转 20 min
19	搭马				24 h		
20	挑选分类						
21	挤水						
22	削匀	单层厚度 0.6~0.7 mm					
23	称重						作为以下工序用料依据
24	回软	水	100	40~45	60		
		平平加	0.3				



序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
25	复鞣	水	100	40～45			
		铬液（盐基度 40%～45%）	2.0（按红矾计）		120		
		栲胶	1.0		60	4～4.2	再转 2 h，停鼓过夜
26	中和	水	150	38～40	90～120	5.5～6.0	
		碳酸氢铵	1.5～2.0				
27	水洗	水	150	50～55	5×3		
28	预加脂	合成油	2.0	50～55	60		
		硫酸化植物油	2.0				
29	水洗	水	150	24～26	5×2		

3.1.10 绵羊服装革

绵羊服装革湿加工工艺见表 7.4-10。

表 7.4-10 绵羊服装革加工工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	组批	绵羊淡干板					按厚、中、薄及大、中、小分
2	称重						作为以下工序用料依据
3	浸水						
①	预浸水（划池）	水	800～1 000	18～25	3～4 h		转 3～5 min 后，静态浸泡
②	主浸水（划池）	水	800～1 000	18～25	18～20 h		转 10 min，停 180 min，转 10 min，停鼓过夜，次晨转 20 min，出鼓
		渗透剂 JFC	0.5				
		杀菌剂	0.5				
4	去肉						在去肉机上，“一刀法”
5	复浸水（划池）	水	800～1 000	18～25	18～20 h		转 30 min，停鼓过夜，次晨转 20 min，出鼓
		渗透剂 JFC	1.0				
		杀菌剂	0.5				
6	去肉						在去肉机上，“二刀法”
7	脱毛						
①	脱毛糊	硫化钠（g/L）		18～25	3～4 h		
		大皮（头颈、脊背、臀部、四肢）	35～40				
		中皮（头颈、脊背、臀部、四肢）	25～30				
		边腹部	15～20				
②	推毛						全身推干净，避免划伤皮
8	称重						作为以下工序用料依据
9	浸灰碱	水	200～300	18～25	16～20 h		加浸灰助剂后，转 60 min，再加熟石灰粉，转 120 min，停鼓过夜，次晨转 30 min，出鼓
		渗透剂 JFC	0.3				
		硫酸铵	0.3				
		浸灰助剂	0.5				
		熟石灰粉	10～15				
10	去肉						在去肉机上，“二刀法”

续表 7.4-10

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
11	复浸灰	水	200～250	18～25	16～20 h		转 60 min，停 60 min，转 30 min，停鼓过夜，次晨转 30 min
		熟石灰粉	10～15				
		浸灰助剂	0.3				
12	称重						作为以下工序用料依据
13	水洗						闭门水洗和流水洗结合，每次 10 min，各 2 次
	闭门水洗	水	150	18～25	10×2		
	流水洗	水	100	18～25	10×2		
14	脱灰碱	水	150～200	18～25	30～40		脱灰碱程度：脱尽
		硫酸铵	1.0				
		盐酸（36%）	0.3～0.5				
15	脱脂	脱灰碱废液	50	18～25	90		
		平平加	0.5				
		脱脂剂	1.0				
16	水洗						
	流水洗	水	100	18～25	10		
	闭门水洗	水	150	30～35	10		
17	软化	水	100～150	37～38	30～60	8～8.5	
		胰酶（1:25）	0.06～0.1				
		硫酸铵	0.5				
		脱脂剂	0.5				
18	净面	食盐	3～4		10		软化后将水控干
19	水洗	水（流水）	100	18～25	10		
20	浸酸	水	80～100	18～25	120	2.8～3.0	转 30 min，停 60 min，检查 pH 值，终点用溴酚蓝指示剂检查臀部切口无黄心
		食盐	8.0				
		硫酸铝	0.8				
		甲酸（85%）	0.4				
		硫酸（66°Bé）	0.8～1.0				
21	铬鞣	废浸酸液	全部				邻苯二甲酸钠配制：苯酐 0.5%加热水化开，加碳酸钠 0.45%，调 pH 值为 7，10 倍热水化开，从轴孔缓缓加入，补加热水转 120 min 后停鼓过夜，次晨转 20 min，水洗，出鼓
		阳离子加脂剂	1.0		20		
		铬液（盐基度 40%）	3.0（按红矾计）		60	3.8～4.0	
		邻苯二甲酸钠	0.95		30		
		碳酸氢钠	0.8				
		水	80		120		
22	搭马						要求逐张搭平
23	挤水						
24	削匀	单层厚度 0.7～0.9 mm					
25	脱脂	煤油	3.0		120		转 30 min，停 30 min，各 2 次
	流水洗	水	100	30～35	30～40		
	闭门水洗	水	150	30～35	30		
		平平加	0.5				
	流水洗	水	100	30～35	20		



续表 7.4-10

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
26	复鞣	水	100～150	40～45			
		KS－1	1.5		90～120		
		铬液（盐基度 40%）	1.0（按红矾计）		120		
		改性戊二醛	3.0		120		停鼓过夜，次晨转 30 min，水洗，出鼓
27	中和	水	150～200	35～40	60	5.5～6.0	溴甲酚绿检查臀部切口为黄色
		醋酸钠	1.0				
		碳酸氢钠	0.8				
28	水洗	水（流水）	100	18～25	20		
29	染色、加脂	水	150～200	50～55			
		氨水	0.5		10		
		染料	3.0		60		
		加脂剂	1.0		60		
		甲酸（85%）	1.0		20		水洗，出鼓

3.2 整饰工艺

3.2.1 山羊打光鞋面革

山羊打光鞋面革整饰工艺见表 7.4-11。

表 7.4-11 山羊打光鞋面革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	挤水伸展						在挤水伸展机上，脊背部多伸，将皮纹伸开
2	真空干燥						坯革含水分 20%
3	堆置陈放				24 h		
4	回潮				24 h		用 40～50℃热水，加 0.5%乳化剂、0.5%合成加脂剂，逐张涂于革面，堆置
5	拉软						头颈、脚爪多拉，边腹轻拉，不得拉松、拉起皱、拉漏
6	伸展						在干伸展机上进行
7	绷板						在通过式绷板机上绷平
8	挑选分类						
9	磨革						400 目砂布磨里，1 200 目砂纸磨面，磨得均匀，不得磨焦、磨花
10	打光（或抛光）						在打光（抛光）机上，不得有色花，不得打翻面
11	底涂	9125－PC	25				
		3402－CA	25				
		4322－AA	100				
		4103－LP	100				
		0386－AK	25				
		1441－UR	100				
		8044－EE	50				
		水	600				



续表 7.4-11

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
12	打光(或抛光)						在打光（抛光）机上进行
13	中涂	9125 – PC	25				喷中浆 2 次
		3402 – CA	25				
		4322 – AA	50				
		4103 – LP	150				
		1441 – UR	100				
		2008 – RE	100				
		水	600				
14	顶涂	4103 – LP	50				喷顶浆 1 次
		4003 – LP	50				
		水	300				
15	固定	水	300				重喷 1~2 次
		甲醛（40%）	100				
16	熨平			110		3~4	在通过式熨革机上进行

3.2.2 山羊正面鞋面革

山羊正面鞋面革的整饰工艺见表 7.4-12。

表 7.4-12 山羊正面鞋面革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	挤水伸展						在挤水伸展机上，要求脊背部多伸几次，把皮纹伸开
2	真空干燥						干至水分 20%
3	堆置陈放				24 h		
4	回潮				24 h		用加少量乳化剂和合成加脂剂的 40℃ 水轻喷在坯革表面，堆置
5	拉软						在拉软机上进行
6	伸展						在干伸展机上进行
7	绷板						在通过式绷板机上进行
8	底涂	9825 – PK	50				
		1444 – UK	100				
		4554 – AA	100				
		4180 – LK	100				
		4681 – AK	50				
		水	300~400				
9	抛光						在抛光机上进行
10	中涂	9125 – PC	100				喷中浆 2 次
		4555 – AA	80				
		4601 – AA	20				
		3402 – CA	20				
		2008 – RE	50				
		1417 – UR	50				
		2130 – RE	50				
		2350 – RE	150				
		水	200				



序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
11	压花	仿真羊皮花纹板		70	3	8	
12	顶涂	9125 - PC	50				喷面浆 1 次
		1417 - UR	50				
		2350 - RE	100				
		1751 - UR	50				
		1435 - UR	50				
		水	200				
13	喷光亮	6460 - LO	70				重喷 1 次
		6550 - LO	30				
		7764 - AT	10 ~ 15				
		醋酸丁酯	250				
14	熨平			70		4	在通过式熨革机上进行

3.2.3 山羊绒面鞋面革

山羊绒面鞋面革整饰工艺见表 7.4-13。

表 7.4-13 山羊绒面鞋面革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH 值	
1	挂晾干燥						坯革含水分 16%
2	静置				24 h		
3	振荡拉软						
4	伸展						在干伸展机上，先横伸，后斜伸
5	绷板						在通过式绷板干燥机上进行
6	磨革						先磨里，用 180# 砂布磨面一次，再用 320# 砂布磨一次，要求绒毛均匀一致
7	称重						作为以下工序用料依据
8	回软	水	800	50 ~ 55			
		硫酸化油	2.0		16 ~ 18 h		转 5 h，停鼓过夜，次晨转 90 min
9	染色、加脂	水	800	50 ~ 55			
		氨水	1.0		30		
		染料	适量		60 ~ 90		
		甲酸（85%）	1.0		30		
		合成加脂剂	3.0				
		硫酸化油	3.0				
		牛蹄油	1.0				
		丰满鱼油	3.0		90		
		阳离子油	1.0				
		柔软剂 SCM	3.0		60		
10	水洗	水	400	18 ~ 20	10 × 2		
11	挂晾干燥						坯革含水分 16% ~ 18%
12	静置				24 h		
13	摔软				24 h		最好用黄豆摔绒
14	伸展						
15	绷板						
16	扫绒						要求绒毛光泽一致

3.2.4 山羊正面服装革

山羊正面服装革整饰工艺见表7.4-14。

表7.4-14 山羊正面服装革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	挂晾干燥						自然通风至全干
2	静置				24 h		
3	刮软						刮软机或人工铲软，先刮头颈和四肢，然后全身刮一次
4	伸展						在干伸展机上进行
5	绷板						在通过式绷板机上进行
6	热熨伸			80～90			在热伸展机上反复熨伸
7	底涂	9825－PK	50				喷底浆2次，放置过夜
		4378－AK	100				
		4180－LK	100				
		0386－AK	75				
		1444－UK	100				
		8868－EK	100				
		水	600				
8	抛光						在布轮抛光机上进行
9	中涂	9125－PC	50				喷中浆1次
		3402－CA	50				
		4555－AA	100				
		1417－UR	100				
		2008－RE	150				
		1434－UR	200				
		水	300				
10	热熨伸			90			在热伸展机上进行
11	喷光亮	6190－LA	100				喷光亮1次
		7612－AT	10				
		水	100				
12	熨平			90	2～3		在大滚筒熨革机上进行

3.2.5 山羊反面绒服装革

山羊反面绒服装革整饰工艺如表7.4-15。

表7.4-15 山羊反面绒服装革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/min	pH值	
1	挂晾干燥						坯革含水分10%～16%
2	静置				24 h		
3	刮软						用机器或人工铲软，头颈、四肢重刮
4	伸展						在干伸展机上进行
5	绷板						在通过式绷板上进行
6	磨革	180# 砂布磨第一遍					要求绒毛一致，无接辊印，无跳痕
7	扫灰						
8	磨革	320# 砂布磨第二遍					
9	扫灰						



续表 7.4-15

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
10	称重						作为以下工序用料依据
11	回潮						坯革含水分 50%
12	削粒面						轻削均匀，无跳刀
13	称重						作为以下工序用料依据
14	回软	水	1 000	45～50			
		渗透剂 JFC	1.0		4～6 h		
		氨水	1.0		10		
15	染色、加脂	在上浴中进行					
		染料	适量	60			
		甲酸（85%）	1.0	30			
		合成加脂剂	4.0				
		硫酸化油	4.0				
		改性菜籽油	1.0				
16	水洗	水	400	15～20	10×2		
17	挂晾干燥						自然通风至全干
18	静置				24 h		
19	摔软				6～8		最好用黄豆摔软
20	拉软						在旋转拉软机上，粒面向上，竖拉 2 次，横拉 2 次
21	扫灰						
22	绷板			35～40			在通过式绷板机上，四肢绷平

3.2.6 绵羊服装革

绵羊服装革整饰工艺见表 7.4-16。

表 7.4-16 绵羊服装革整饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	挂晾干燥						自然干燥
2	静置				24 h		
3	刮软						在刮软机上进行
4	伸展						在干伸展机上进行
5	绷板						在通过式绷板机上进行
6	热熨伸			80～90			在热伸展机上进行
7	底涂	9825－PK	50				喷底浆 2 次，放置过夜
		4387－AK	100				
		4180－LK	100				
		0386－AK	50				
		1446－UK	100				
		2406－RK	50				
		8868－EK	30				
		水	500				
8	抛光						在布轮抛光机上进行



续表 7.4-16

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
9	中涂	9125 – PC	50				喷中浆 1 次
		3402 – CA	50				
		4555 – AA	50				
		1417 – UR	100				
		2008 – RE	100				
		1434 – UR	100				
		水	300				
10	热熨伸			90			在热伸展机上进行
11	再中涂	9125 – PC	50				喷中浆 2 次
		3402 – CA	50				
		4555 – AA	50				
		1417 – UR	100				
		2008 – RE	100				
		1434 – UR	100				
		水	300				
12	喷光亮	6190 – LA	100				喷光亮 1 次
		7612 – AT	10				
		水	100				
13	熨平			90	2 ~ 3		

3.3 效应涂饰

3.3.1 山羊正面鞋面革龟裂效应

山羊正面鞋面革龟裂效应涂饰工艺见表 7.4-17。

表 7.4-17 山羊正面鞋面革龟裂效应工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	底涂	4554 – AA	100				喷底浆 2 次
		水	100				
2	熨平			100	3 ~ 5	10	
3	中涂	9000 – PC	100				喷中浆 3 ~ 4 次
		4000 – LP	100				
		0880 – BR	20				
		1697 – UR	40				
		7661 – AT	10				
		水	150				
4	喷光亮	6194 – LA	100				喷 1 次
		水	100				
5	熨平			70	1 ~ 3	3	
6	摔软						达到效果为止



3.3.2 山羊正面鞋面革雾面龟裂效应

山羊正面鞋面革雾面龟裂效应涂饰工艺见表 7.4-18。

表 7.4-18 山羊正面鞋面革雾面龟裂效应工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	底涂	3000 – CA	30				喷底浆 2 次
		0240 – TA	150				
		水	100				
2	搓揉						
3	熨平			70	2 ~ 3	3 ~ 5	
4	中涂	0240 – TA	100				重喷 1 次
		3038 – CA	7				
5	顶涂	0880 – BR	150				喷顶浆 2 次
		1716 – UR	150				
		2350 – RE	150				
		7661 – AT	10				
		4322 – AA	100				
		水	300				
6	绷板						
7	磨革						轻磨，要求磨砂效果
8	摔软						
9	熨平			80	2 ~ 3	3 ~ 5	

3.3.3 山羊正面鞋面革蜡变效应

山羊正面鞋面革蜡变效应涂饰工艺见表 7.4-19。

表 7.4-19 山羊正面鞋面革蜡变效应工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	底涂	0423 – WA	100				重喷 1 次
		水	20				
2	熨平			100	2 ~ 3	3 ~ 5	
3	中涂	1444 – UR	100				喷 1 次
		8868 – EK	100				
		水	100				喷 1 次
4	顶涂	3000 – CA	3				喷 1 次
		4103 – LP	100				
		4322 – AA	75				
		2242 – RE	100				
		2120 – RE	100				
		1443 – UR	50				
		7661 – AT	5				
		水	600				
5	熨平			80	2 ~ 3	3 ~ 5	



续表 7.4-19

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
6	再顶涂	3000 – CA	3				喷 2 次
		4103 – LP	100				
		4322 – AA	75				
		2242 – RE	100				
		2120 – RE	100				
		1443 – UR	50				
		7661 – AT	5				
		水	600				
7	喷光亮	6016 – LA	100				喷 1 次
		7614 – AT	5				
		水	100				
8	熨平			90	2～3	3～5	
9	摔软						以达到效果为度

3.3.4　山/绵羊珠光（软）鞋面革

山/绵羊珠光（软）鞋面革涂饰工艺见表 7.4-20。

表 7.4-20　山/绵羊珠光鞋面革涂饰工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	底涂	9000 – PC	100				喷 3 次
		4322 – AA	75				
		4249 – LP	75				
		4103 – LP	50				
		2350 – RE	100				
		2912 – RE	100				
		1417 – UR	125				
		0570 – FX	2				
		水	400				
2	中涂	4322 – AA	75				喷 3 次
		4249 – LP	75				
		4103 – LP	75				
		2350 – RE	100				
		2912 – RE	100				
		1417 – UR	125				
		0570 – FX	2				
		9300 – PC	100				
		3000 – CA	X				
		水	400				
3	喷光亮	1417 – UR	20				喷 2 次
		0570 – FX	1				
		1751 – UR	100				
		7610 – AT	6				
		4240 – LP	30				
		水	25				
4	熨平			100	2～3	2～3	在通过式熨革机上进行



3.3.5 山/绵羊服装革水晶效应

山/绵羊服装革水晶效应涂饰工艺见表 7.4-21。

表 7.4-21 山/绵羊服装革水晶效应工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	底涂	4554 – AA	100				喷 2 次
		水	100				
2	熨平			90	3	5	
3	中涂	4240 – LP	120				喷 3 次
		0875 – BR	225				
		4555 – AA	100				
		水	500				
4	喷光亮	6194 – LA	100				喷 1 次
		7612 – AT	20				
		水	100				
5	熨平			100	2 ~ 3	10	在大滚筒通过式熨革机上进行

3.3.6 山/绵羊服装革仿古效应

山/绵羊服装革仿古效应涂饰工艺见表 7.4-22。

表 7.4-22 山/绵羊服装革仿古效应工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	底涂	6194 – LA	100				喷 1 次
		水	100				
2	中涂	9125 – PC	200				喷 2 次
		9035 – PC	50				
		4103 – LP	200				
		0880 – BR	50				
		水	500				
3	熨平			80	3	10	
4	顶涂	4103 – LP	30				喷 3 次
		4555 – AA	70				
		1417 – UR	150				
		2915 – RE	75				
		1434 – UR	100				
		水	600				
5	喷光亮	6016 – LA	100				喷 1 次
		7615 – AT	5				
		水	100				
6	喷手感	4555 – AA	75				喷 1 次
		7615 – AT	15				
		7610 – AT	10				
		水	300				
7	熨平			70	2 ~ 3	3 ~ 5	在大滚筒通过式熨革机上进行

3.3.7 山羊/绵羊服装革仿漆皮镜面效应

山/绵羊服装革仿漆皮镜面效应涂饰工艺见表 7.4-23。



表 7.4-23 山羊绵服装革仿漆皮镜面效应工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	底涂	9000 – PC	100				喷 3 次
		4555 – AA	100				
		1417 – UR	200				
		2915 – RE	200				
		2350 – RE	100				
		水	300				
2	熨平			80	3	3 ~ 5	
3	滚涂	1751 – UR	100				
		8060 – EE	15				
		0570 – FX	1				
		7610 – AT	2				
4	热熨伸			110			在热伸展机上进行

3.3.8 绵羊服装革抛光效应

绵羊服装革抛光效应涂饰工艺见表 7.4-24。

表 7.4-24 绵羊服装革抛光效应工艺

序号	工序	材料		控制条件			备注
		名称	用量/份	温度/℃	时间/s	压力/MPa	
1	底涂	9800 – PK	50				喷 2 次
		4384 – AK	150				
		0388 – AK	50				
		4182 – LK	75				
		1444 – UR	50				
		7661 – AT	10				
		水	600				
2	静置				12 h		
3	抛光						在布轮抛光机上进行
4	中涂	9000 – PC	15				喷 3 次
		3000 – CA	10				
		4322 – AA	100				
		4103 – LP	125				
		2008 – RE	75				
		2120 – RE	150				
		水	500				
5	喷光亮	6016 – LA	100				喷 1 次
		7615 – AT	5				
		水	100				
6	摔软						适度
7	喷手感	7613 – AT	100				
		水	400				喷 1 次
8	热熨伸						在热伸展机上进行

3.4 工艺材料

羊皮革工艺所用主要材料见表 7.4-25。



表 7.4-25　羊皮革工艺所用主要材料

序号	名称	产地及商品名称
1	KMC	中国四川亭江化工厂铬鞣剂
2	PELLVIT C	罗姆公司浸水酶
3	ERHAVIT MB	罗姆公司浸灰酶
4	EA	新会皮化厂浸灰助剂
5	OROPON G	罗姆公司软化酶
6	PROENZYM C－20	意大利 LAPI 公司胰酶
7	LECOSIN H－18	意大利 LAPI 公司含铬单宁
8	LECOSIN CDD	意大利 LAPI 公司中和单宁
9	LECOSIN FILL	意大利 LAPI 公司具有填充性能的阴离子化合物
10	LECOSIN CF/T	意大利 LAPI 公司以双氰胺树脂为主的阴离子合成单宁
11	LECOSIN OLS	意大利 LAPI 公司酚类代替性合成鞣剂
12	LECOSIN CF/T	意大利 LAPI 公司萘类具有分散作用的辅助型合成鞣剂
13	ATT	中国天津染化三厂酸性黑
14	AF	中国天津染化三厂直接黑
15	IDROSIN TS	意大利 LAPI 公司鱼油和天然油的亚硫酸化混合物
16	LDROSIN WL	意大利 LAPI 公司天然油脂和合成油脂的乳化物
17	KS－1	中国焦作皮化厂苯乙烯－马来酸酐类合成鞣剂
18	XR	中国焦作皮化厂双氰胺复鞣剂
19	PERMASOL	意大利 LAPI 公司改性戊二醛
20	PCS	中国天津皮化厂磷酸化加脂剂
21	SE	中国上海皮化厂合成加脂剂
22	ART－Ⅱ	中国中科院成都有机化工研究所实验厂丙烯酸复鞣剂
23	LECOSIN FF	意大利 LAPI 公司蛋白填料
24	9125－PC	西班牙 Pielcolor 公司黑色颜料膏
25	3402－CA	西班牙 Pielcolor 公司公司黑色金属络合染料水
26	4322－AA	西班牙 Pielcolor 公司蜡剂
27	4103－LP	西班牙 Pielcolor 公司软性高光泽酪素
28	0386－AK	西班牙 Pielcolor 公司封底遮盖剂
29	1444－UR	西班牙 Pielcolor 公司聚氨酯树脂
30	8044－EE	西班牙 Pielcolor 公司渗透均匀剂
31	2008－RE	西班牙 Pielcolor 公司丙烯酸树脂
32	4003－LP	西班牙 Pielcolor 公司酪素
33	9825－PK	西班牙 Pielcolor 公司阳离子黑色颜料膏
34	1444－UK	西班牙 Pielcolor 公司阳离子聚氨酯树脂
35	4554－AA	西班牙 Pielcolor 公司手感型蜡乳液
36	4681－AK	西班牙 Pielcolor 公司阳离子填料
37	4555－AA	西班牙 Pielcolor 公司手感型蜡乳液
38	4601－AA	西班牙 Pielcolor 公司超微粒填料
39	1417－UR	西班牙 Pielcolor 公司聚氨酯树脂
40	2130－RE	西班牙 Pielcolor 公司丙烯酸树脂
41	2350－RE	西班牙 Pielcolor 公司丙烯酸桉脂
42	1751－UR	西班牙 Pielcolor 公司聚氨酯树脂



续表 7.4-25

序号	名称	产地及商品名称
43	1435 – UR	西班牙 Pielcolor 公司聚氨酯树脂
44	6460 – LO	西班牙 Pielcolor 公司高光泽软性光油
45	7764 – AT	西班牙 Pielcolor 公司聚矽氧手感剂
46	4378 – AK	西班牙 Pielcolor 公司阳离子蜡剂
47	8868 – EK	西班牙 Pielcolor 公司阳离子渗透剂
48	1434 – UR	西班牙 Pielcolor 公司聚氨酯树脂
49	6190 – LA	西班牙 Pielcolor 公司水性光油
50	7612 – AT	西班牙 Pielcolor 公司水性手感剂
51	9000 – PC	西班牙 Pielcolor 公司颜料膏系列
52	4000 – LP	西班牙 Pielcolor 公司酪素
53	0880 – BR	西班牙 Pielcolor 公司仿古皮专用龟裂树脂
54	1697 – UR	西班牙 Pielcolor 公司聚氨酯树脂
55	7661 – AT	西班牙 Pielcolor 公司聚矽氧手感剂
56	6194 – LA	西班牙 Pielcolor 公司水性光油
57	3000 – CA	西班牙 Pielcolor 公司金属络合染料水系列
58	0240 – TA	中国上海皮尔卡乐福益化工公司皮坯助染剂
59	3038 – CA	西班牙 Pielcolor 公司土耳其蓝金属络合染料水
60	0423 – WA	中国上海皮尔卡乐福益化工公司变色蜡
61	7614 – AT	中国上海皮尔卡乐福益化工公司聚矽氧水性手感剂
62	9800 – PK	西班牙 Pielcolor 公司阳离子颜料膏系列
63	4384 – AK	中国上海皮尔卡乐福益化工公司阳离子蜡剂
64	0388 – AK	西班牙 Pielcolor 公司非离子蜡剂
65	4182 – LK	中国上海皮尔卡乐福益化工公司阳离子酪素
66	2120 – RE	西班牙 Pielcolor 公司丙烯酸树脂
67	7615 – AT	西班牙 Pielcolor 公司聚矽氧水性手感剂
68	7613 – AT	西班牙 Pielcolor 公司水性手感剂
69	4249 – LP	西班牙 Pielcolor 公司酪蛋白黏结剂
70	2912 – RE	西班牙 Pielcolor 公司丙烯酸树脂
71	0570 – FX	西班牙 Pielcolor 公司交联剂
72	0875 – BR	西班牙 Pielcolor 公司水晶革专用树脂
73	6194 – LA	西班牙 Pielcolor 公司水性光油
74	7610 – AT	西班牙 Pielcolor 公司聚硅氧烷水性手感剂

编写：朱成昌（四川省皮革研究所）



第5章 毛 革 皮

1 概述

毛革皮（以下简称毛革）是将皮板的网状层（肉面）加工成绒面或光面等的毛皮产品。是国际流行产品。它具有轻、软、暖、美观、防水、不易脏污、易清洁、卫生性能好、正反两用等优点。

毛革原料皮的种类越来越广，不仅有低档的绵羊皮、兔皮，还有高档的水貂皮、狐狸皮等毛革产品。目前西班牙等的毛革产品体现了世界一流水平。

我国暗缝白茬皮袄是毛革产品的原始阶段，20世纪60年代还有一定市场。现代毛革产品起源于前苏联和美国，它们使用合成橡胶、乳胶等涂饰剂制作毛革，其卫生性能较差。当今国际一流毛革产品是高科技的产物，具有广阔的市场前景。我国的毛革产品已打入国际市场，而且市场份额也有所增加。

1.1 毛革分类

1）按动物种类划分，例如水貂、狐狸、海狸鼠、绵羊、獭兔等。

2）按皮板性质划分，有绒面毛革、光面毛革、光绒面毛革、印花毛革、压花毛革、贴膜毛革等。

3）按毛被性质划分，有剪绒毛革、本色毛革、印花毛革、草上霜毛革、菱形毛革、条形毛革等。

1.2 毛革产品基本要求

1）要求皮板柔软、丰满、身骨好，无油腻感，真皮感强，部位差小。皮形完整，利用率高。

2）皮板绒头细嫩均匀、色泽柔和、饱满、均匀、色坚牢度好，不松面。

3）光面毛革要求涂饰层光亮、耐折、不裂浆，不掉浆，耐寒性好；卫生性能好，色泽均匀。皮板抗张强度合格。

4）毛被要求美观、洁净、灵活、无结毛，无绣毛、松散。

1.3 毛革特点

毛革是介于毛皮与皮革之间的产品，既具有毛皮的特性，也具有皮革的特性。加工难度明显大于一般毛皮。毛革虽然也是把主要力量用于皮板的加工上，但与要板不要毛的制革技术仍有很大的区别。表现在如下几方面。

1）毛革是在保毛、护毛的前提下对皮板进行加工处理，故制革的脱毛、浸灰技术不得用于毛革，而且在加工中尽量回避用碱，这样增大了对皮板处理的难度。

2）毛的长短、厚薄以及毛的粗细、密度差异较大；又加上皮板本身部位差大，背脊厚、硬且纤维紧密；腹肷松软而纤维稀疏，毛囊又深浅不一，故简单地移植制革设备生产毛革是有困难的。现有的毛革设备还达不到皮板均匀一致的目标，只能达到厚薄相随的程度。

3）毛被和表皮层是毛革产品的组成部分，它们的存在大大地减弱了化工材料向皮板的渗透速率和强度，因此加工周期长于制革。

4）毛被和皮板在毛革加工中，是互相影响和制约的，简单地用毛皮和制革工艺分别处理毛被和皮板是不合理的，而是要将它们综合起来考虑，制定出一个合理的毛革工艺。

2 原料皮

毛革产品开发的时间不算长，还有待于进一步开发。常用原料皮品种有绵羊皮、山羊皮、羔羊皮、狗皮、猫皮、兔皮以及水貂皮、狐狸皮等。

2.1 绵羊皮

绵羊皮按其毛被特征及改良程度又可分为粗毛绵羊皮、细毛绵羊皮、半细毛绵羊皮和杂交绵羊皮四种。

绵羊皮平均面积为0.5 m^2左右，平均质量干板皮1 kg～2 kg，绵羊皮乳头层发达，占全皮厚的40%～70%，且弹性纤维较细，编织疏松，汗腺、脂腺多而发达，故皮板松软、多脂；有的品种在乳头层与网状层交界处分界明显又富含脂肪，使交界处胶原纤维编织薄弱，因此在加工中要加强脱脂和防止分层现象。

1）粗毛（土种）绵羊皮　我国粗毛绵羊皮品种有蒙古羊皮、藏羊皮、哈萨克羊皮、滩羊皮等。其中以蒙古羊分布范围最广，遍布全国各地，数量最多，占绵羊总数一半以上。其皮张面积大，皮板厚，毛被白色居多，被毛稠密，粗直、花弯较少；表皮层较薄，约占皮厚的2%，乳头层占真皮层厚的50%～60%。我国早期毛革产品多以它为原料皮。西藏羊皮产于西藏、青海、四川、云南、甘肃等省区，皮板厚壮，胶原纤维编织较紧密，目前还在开发中。哈萨克羊皮产于新疆、青海等地，皮板板质厚壮，油性大，富有弹性和拉力，厚薄较均匀，但毛多为杂色，弯曲少，底绒足，比较适合于制造毛革产品。

2）细毛（改良）绵羊皮　新疆、东北、内蒙等的细毛羊以及进口细毛羊所产的皮，还有它们与土种羊杂交改良四代及其以上的绵羊皮，则称为细毛绵羊皮。尽管土种绵羊皮的皮板适合于生产毛革品，但更宜于制革。而细毛锦羊皮在我国产量逐年增加，其数量已超过土种羊皮，加之原料皮价格较低而制作成毛革产品售价又高，虽然加工难度较大，但不影响其发展前景。

细毛绵羊皮的特点是毛被细密，密度可达40～80根/mm^2，为同质细毛；乳头层厚网状层薄，乳头层占全皮厚的70%；皮板部位差较大，腹肷薄，颈部、背脊厚而多皱褶，干燥后更紧缩在一起，增加了加工的难度。

毛被和皮板的油脂重，不易脱干净。故在对其加工中应加强脱脂，减少部位差，保护边腹部，否则易引起绒毛粗糙，皮板空松、翻面，严重影响毛革质量。

国内外常见品种如下

① 新疆细毛羊是我国第一个细毛羊品种，它体型大、毛纯白、细密均匀，光泽性好，皮板厚实。

② 东北细毛羊是我国第二个细毛羊品种，主产于东北和内蒙东部，其品质接近于新疆细毛羊。

③ 澳洲美利奴羊是世界优质绵羊品种，毛被细密，已经开发出专用的毛革原料皮品种。

3）半细毛羊皮　半细毛羊皮的毛细度为25～35 μm、密度20～40根/mm^2、长度60～130 mm，常见的品种有寒羊皮、同羊皮及和田羊皮，它们的毛有花弯，毛较细而有光泽，皮板张幅中等，部位差较小，毛革的绒头较细，是有开发价值的原料皮。



2.2 羔皮、猾皮

羔皮是出生不久的小绵羊的皮；而猾皮是出生不久的小山羊的皮。主要品种如下。

1) 卡拉库尔羔皮 卡拉库尔羔皮又称为三北羔皮，是该羊羔出生三日内宰杀剥取的皮，在国际市场上叫波斯羔皮，是毛皮三大支柱之一，它原产于波斯湾地区，1951年开始引入我国东北、西北和华北等地，故又称为三北羔皮。三北羔皮有各种立体感的毛卷图案，毛卷坚实，美观，可加工高档毛革产品。

2) 珍珠羔皮 出生不久死亡的细毛羔皮，毛花弯曲呈珍珠形状，清晰、均匀、坚实且皮板紧实、厚度较均匀，亦可制造毛革产品。

3) 粗毛羔皮 按其不同生长期和毛的长短又分为胎羔皮、小毛羔皮和大中毛羔皮。它们具有被毛较均匀，光亮而有弹性，并多有花卷。皮板面积较小，厚薄较均匀，纤维编织紧实，面积较大者适合做毛革产品。

4) 猾皮 猾皮又分为青猾皮、黑猾皮、白猾皮、中卫猾皮及杂路猾皮。猾皮以皮板轻软、抗张强度较好，达到15 N/mm² 左右，毛革产品的绒头细腻，毛被光泽好，具有独特的波纹而闻名。

2.3 兔皮

兔皮价廉，物美，易得，是毛皮大量使用的原料皮，特别是优良的獭兔皮，其皮板面积大，板质健壮，毛被稠密，平齐，毛革产品的绒头细腻，不易松面，开发的前景良好。

2.4 狗皮

狗皮张幅适中，板质紧实，毛被针绒分明，适宜制作毛革。但油脂大，部位差较大，故在加工中注意脱脂和磨绒。国内已有试制狗皮毛革的报道。

2.5 猫皮

猫皮毛被针绒分明，光亮而有弹性，长短适中，底绒较丰厚，且花色特殊，皮板编织紧密，可制做毛革产品。

2.6 水貂皮

水貂皮是毛皮三大支柱之首，具有针毛光亮、灵活、均匀、平齐，绒毛稠密、细软、色泽光润，保暖性好，皮板细韧紧实等特点，是生产毛革的优良原料皮。

2.7 其他皮

还有不少皮可以制作毛革产品，例如狐狸皮、貉皮、旱獭皮等。综上所述，能制作毛革产品的原料皮很多，但一般多选用中低档的原料皮，且要求张幅适中，皮板较紧实，部位差较小，这样便于加工和保证质量。另外，还须注意到加工成本、档次和效益。

3 毛革生产技术

3.1 毛被与皮板的差异

1) 结构 毛在50 ℃以上时，其鳞片层撑开，染料分子通过鳞片层的间隙渗入皮质完成染色作用。毛纤维比胶原的结构更紧密，例如，羊毛的视密度为1.3，胶原视密度为1.1。相同条件下使用酸性染料染色，染毛比染皮板的时间更长。毛是由毛干、毛根和毛球组成；观其纵剖面，从外向里依次为表皮层、皮质层和髓质层。而皮板是由表皮层、真皮层和皮下组织组成，皮下组织在准备工段已被除去，因此毛革产品的皮板是由表皮层和真皮层构成。

2) 化学成分 毛的主要化学成分为角蛋白质，是由胱氨酸、谷氨酸、丝氨酸、亮氨酸等17种氨基酸组成，其化学结构特征是富含双硫键，含硫量为2%～5.7%，它不耐碱、不耐还原剂而耐酸；皮板的主要化学组分为胶原，是由甘氨酸、丙氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸等19种组成，但不含有双硫键，含硫量为0.2%～0.3%，大大低于角蛋白质。

3) 等电点（pI）及其变化 在蛋白质溶液中，加入酸或碱可调节其电荷量，当蛋白质所带的正电荷与所带的负电荷相等时，此时的pH值就是该蛋白质的等电点，用符号pI表示。

由于毛含有的酸性氨基酸比胶原多，所以毛的等电点比胶原的等电点低。举例如下：

未经处理的羊毛等电点	5.5左右
未经处理的皮板等电点	7.0左右
未经碱处理的纯胶原等电点	7.6～7.8
经碱处理的纯胶原等电点	4.7～5.3
经酸处理的纯胶原等电点	7.8～9.3
甲醛处理后的羊毛等电点	4.5左右
甲醛处理后的胶原等电点	6.5左右
阳离子铬处理后的羊毛等电点	5.6左右
阳离子铬处理后的毛皮皮板等电点	8.5～8.7之间

阳离子铬鞣毛皮长期堆置陈化后，由于阴离子如SO_4^{2-}，—COO^-等进入铬配合物内界，等电点下降至6.0～6.5，表面正电荷也减弱。铬鞣后期使用阴离子型材料处理，均可使等电点下降，表面正电荷减弱。

毛及胶原在等电点时，膨胀最小，与酸碱结合量最低。调节pH值，改变表面电荷，可延缓或加速毛皮在制品与皮化材料的结合。

4) 浴液pH值与在制品表面电荷的变化 一般经铬、铝鞣后的毛皮，其表面带正电荷。经隐匿（蒙囿）剂或合成鞣剂处理后，使表面的正电荷减弱，甚至带负电荷。铬鞣毛皮经适度中和可减弱正电荷，能防止阴离子染料结合太快造成染色不匀，也可避免阴离子加脂剂的破乳，导致油脂聚集表面而使其表面油腻，但过度中和会使皮板脱鞣。

总之，当浴液pH值高于蛋白质的等电点，即pH > pI时，蛋白质表面带负电荷；浴液pH值小于蛋白质的等电点时（pH < pI），蛋白质表面带正电荷；相等时（pH = pI），蛋白质呈电中性。如果能熟练掌握浴液的pH值与蛋白质的pI值之变化规律，对生产毛革产品及其他毛皮产品是很有帮助的。

3.2 原料皮的选择

毛革产品对原料皮质量要求高而严格，既要挑毛被，又要挑皮板，故挑选率一般较低，只有这样，才能保证毛革产品质量。下面以绵羊皮为例说明，其他品种可比照选择。

1) 皮板质量 要求皮板以中、嫩肥板皮为主，张幅适中，面积约0.4～0.7 m²，部位差要小，还要求皮形完整，无伤残，无破洞，无癣疥和痘疤，无肥皱纹等。

2) 毛被质量 要求毛被疏密适中，无剪伤、无脱毛，毛长在2 cm以上的冬皮。特别宜选用剪毛后一个月左右的细毛绵羊皮张，因为这种皮张宜做毛革产品而不宜做羊剪绒产品，可充分利用原料皮资源，又降低了成本，提高了产品档次，以期获得更好的经济效益和社会效益。

国际上以西班牙的恩垂非纳（Entrafino）半细毛绵羊皮为最好。国内以新疆哈萨克土种羊为好，挑选率50%～70%，其次以河北、山西、河南的土种羊和半细毛羊较好，挑选率为10%～20%。



3.3 准备工段

(1) 分路、组批

毛皮原料皮的品种繁多，各品种之间的质量差异极大，即使是同一品种的原料皮，也存在着路分、等级优劣、面积大小、皮板厚薄、纤维编织的紧密程度；毛的长度、密度、粗细、色泽、花纹；毛被与皮板的油脂含量，脱水程度，陈板程度的差别。根据以上差别，首先应对原料皮进行挑选和分类，即为“分路”。分路是把没有加工价值的原料皮挑出另行处理，而把性质相近和相同的原料皮组成生产批，使之得到较均匀的化学和机械加工处理，使成品质量得到保证的过程。

(2) 原料皮整理

1) 去头、腿和尾巴　毛皮原料皮大都带有头、腿和尾巴，但只是对没有使用价值而又碍于操作的品种和皮张进行处理，用板斧或机具等将头、腿、肷和尾巴剁（割）去。对有使用价值的可单独加工，如猫头、羔皮腿割下经加工后可做成褥子或翻毛大衣。对于珍贵皮张，如水貂、狐狸等则应保全头、腿和尾巴。

2) 回潮　回潮工序多用于绵羊皮、狗皮等品种。回潮夏季用冷水，冬季用35℃～40℃热水刷（喷）皮板，然后板对板堆置1h，时间不宜过长，防止霉烂。对于盐湿法保存的皮无需回潮。

3) 手工去肉　对于绵羊皮，则先铲臀部、颈部、背部，然后沿背脊部向腹边部铲，将肉渣铲尽，皮板铲开。此法虽原始，劳动强度大，但效果极佳。一方面可将铲下的肉渣回收作蛋白质饲料，其价值完全可以和铲一张的人工费用相抵消，且在污物排放中，可大大减轻COD、BOD的含量。另一方面，人工铲过的皮板容易磨绒，可给后工序带来方便，并减少脱脂剂的用量。上述方法处理绵羊皮是众多方法中的一种，是一种行之有效的方法。

(3) 浸水

通过机械和化学助剂的作用，原料皮在水中浸泡清洗并恢复到鲜皮状态或接近鲜皮状态的过程称为浸水。浸水的作用如下：

1) 初步除去泥沙、粪便、血污和防腐剂等污物；

2) 溶解毛皮中可溶性蛋白质如白蛋白、球蛋白等；

3) 使毛皮皮板在显微结构和充水度方面基本恢复到鲜皮状态，便于以后加工。

浸水的工艺和方法多种多样，下面以绵羊毛革工艺为例说明浸水及其以后的工艺（有特殊说明者除外）。

由于绵羊皮的皮板结构较为松弛，浸水时应选用机械作用缓和的划池或划槽，液比（液体系数）15～20，毛长毛大者则可超过20；浸水时间与原料皮保存方式、浸水质量要求等有关，甜干板需要浸水3～4次，总时间2～3 d（天）；而盐湿皮1～2 d。浸水时由于细菌多，繁殖较快，特别是夏天，要加强换水；浸水初期更应注意换水，以洗去大量细菌。若要加速浸水，提高浸水质量，可添加浸水助剂等，它们可乳化油脂，洗去毛皮上的污物，如渗透剂JFC或拜尔公司的乳化剂拜姆（Baymol AN）Liquid，用量0.5～1.0 g/L。另外，为防止细菌繁殖而出现溜毛和烂板等问题，可添加防腐剂、杀菌剂，如漂白粉0.1 g/L或劳恩斯坦公司的润湿剂Wetter HAC 1～2 g/L。浸水的质量要求：皮板基本回鲜，不得有干疤、霉烂、脱毛和臭味。浸水后离心甩干、伸展码放。

(4) 湿剪毛

用带刀式剪毛机（俗称湿剪机）将毛剪至2～2.5 cm。在此阶段剪毛，可防止后工序由于毛被脏污，局部零星掉毛、流沙等原因而产生绣毛、结毛，甚至死绣，影响产品质量和给后工序带来麻烦。

(5) 去肉

去肉一方面除去皮下组织和浮肉；另一方面破坏油膜和松散皮板纤维，有利于化工材料和水从肉面向皮内渗透；在去肉的同时，皮板内的脂肪被挤破、挤烂，使脂肪暴露出来，有利于乳化、皂化脱脂。去肉又分为手工去肉和机械去肉。机械去肉是用去肉机先四刀法拉毛被，使毛被松散，去净脏物、硬杂物；然后再去肉渣，要求将肉渣铲净，四边铲到，无刀伤，脊背部铲开。

(6) 脱脂

很多毛皮原料皮富含油脂，例如细毛绵羊皮皮板有的含脂量高达30%，澳大利亚细毛羊皮最高达56%，有的毛被上油脂高达20%以上。皮板中油脂主要分布于毛囊周围的脂腺、乳头层与网状层交界处以及皮下组织。

脱脂的作用如下：

1) 脱去油脂和污垢；

2) 溶去可溶性蛋白质和进一步皮板回鲜；

3) 有利于化工材料的渗透与结合。

脱脂方法分为机械、化学和物理脱脂法三种。

例如绵羊皮脱脂工艺：液体系数20，温度38～40℃，时间40～60 min，脱脂剂4～5 g/L，碳酸钠（Na_2CO_3）0.5 g/L，润湿剂JFC 0.5 mL/L。将皮投人配好料的划槽中，划动5 min，停5 min，这样间歇划动至规定时间。排出废液，用30～35℃温水清洗5 min。质量要求：毛被光亮、洁净、无油腻感、无绣毛现象。如果脱脂效果不理想，可进行第二次脱脂，即液体系数20～25，温度38～44℃，时间30～40 min，脱脂剂4 g/L，润湿剂JFC 0.5 mL/L，操作同第一次脱脂。质量要求：被毛油脂含量用1:20硫酸－醋酸酐混合液检查毛被不显绿色，则认为合格。然后复浸水过夜。

(7) 酶软化

酶是具有特殊催化能力的蛋白质。它具有催化能力高，专一性强，条件温和和无毒等优点。自使用酶软化以来，毛皮产品的质量得到明显提高。软化的作用如下：

1) 进一步溶解纤维间质和黏多糖，使皮板柔软，呈多孔性，有利于鞣剂分子的均匀渗透；

2) 进一步改变胶原纤维、弹性纤维和网状纤维的性质和结构；

3) 适度松散纤维，使成品具有良好的可塑性、透水汽性和柔软度；

4) 分解皮内油脂。

用于毛皮软化的酶制剂有酸性蛋白酶、中性蛋白酶、淀粉酶和脱脂酶等。

影响酶软化最重要的因素是pH值、温度和用量。

1) pH值　酶是一种蛋白质，是带电荷的极性物质，对pH值很敏感。在酶软化中，每一种酶只有在最适宜的pH值下才能发挥最大的活力，产生最好的效果。这时的pH值则称为酶的最适pH值。但是酶的最适pH值要与皮板和毛被的承受能力结合起来考虑，制定出毛皮软化的pH值，此时的pH值称为工艺pH值。

2) 温度　温度对酶催化反应有两方面的影响，一方面随温度的升高，酶催化反应加速；另一方面酶是蛋白质，温度升高到一定值后酶开始变性失活，所以温度对酶影响是两方面共同作用的结果，酶能发挥最大活力时的温度称为最适温度。在软化中工艺温度要兼顾最适温度和毛皮能承受的温度，两者相比仍以毛皮为主，酶为辅。

3) 用量　酶的用量是以活力单位来进行计算。在一定条件下，每分钟（min）水解酪蛋白产生1 μg酪氨酸称为酶的一个活力单位。用量常用每毫升（mL）或每升（L）软化液中含多少活力单位来表示，即“单位/mL”“万单位/L”。



酶软化速率与用量成正相关。酶用量不足，达不到软化效果；用量过大，易引起口松、掉毛甚至烂板，增加成本，根据实践经验，用量在3单位/mL～20单位/mL范围。

工艺举例：液体系数20～25，温度38～40℃，时间1～2 h，pH值7.5～8.0，1398中性蛋白酶6～10单位/mL，纯碱0.5 g/L，平平加0.5 g/L。操作：调好水温与水量，加入溶化好的平平加、纯碱，测pH值达7.5～8.0后，加入40～45℃水溶化好的酶制剂，划动均匀后，皮板向外投皮，划5 min，停10 min，依次这样停划到规定时间，检查软化效果，当皮板能横竖拉伸，后肷部用手指轻推，有轻微脱毛时则可出皮，然后立即冷水冲洗，离心甩水，及时转入下工序。

软化质量要求如下。

1）要求在不掉毛的前提下，皮板柔软，无硬心，可塑性、透水汽性良好，挤按肉面能留下清晰的指纹。

2）皮板变薄，延伸率增加，皮板纤维分散良好。

3）皮板洁白、干净。

4）不得烫伤皮板。

软化注意事项如下。

1）软化前发现口松和溜针的皮张，则不进行软化，直接转入浸酸工序。

2）酸性酶、中性酶和碱性酶不能同浴使用。

3）酸性酶软化液可以连续使用，化工材料按分析结果补加或凭经验数据补加，即：食盐补加量为总量的1/5～1/4;酶为1/3～1/2，酸补加量以pH值为准。

4）酶软化后皮张不能停顿，随即转入下工序。

5）酶制剂要储存于干燥、阴凉通风处。酶在存放期活力有下降趋势，例如一次实测，酸性蛋白酶537一年后活力下降50%。

6）在软化中发现口松、脱毛可采取以下措施：立即转入鞣制工序或者改变软化条件，即pH≤1.5，温度降到20℃以下等措施。

7）对于拔针产品在软化中要严格控制条件，只允许针毛松动而绒毛不脱。

（8）浸酸

浸酸是用酸和中性盐溶液处理毛皮的过程。由于毛皮不允许使用强碱，于是使毛皮柔软、丰满的主要手段为软化和浸酸。故浸酸在毛皮加工中是相当重要的。浸酸目的如下。

1）终止酶软化。因浸酸的pH值低于酶软化的pH值，导致酶失活或被抑制而起到终止酶软化的作用。

2）增加皮板纤维的孔隙度，为鞣剂的渗透、结合创造条件。

3）降低浸酸皮的pH值，有利于铬、铝等鞣剂的渗透。

4）松散胶原纤维，进一步溶解纤维间质和黏多糖，使成品丰满、柔软。

浸酸可用无机酸、有机酸及其混合酸进行浸酸。虽然无机酸多作用于胶原纤维的主链，成品质量次于有机酸的毛皮，而且无机酸酸性强，对毛鳞有一定的损伤等不利因素，但因其具有价格低廉的优势而多用于低档毛皮中。有机酸多作用于胶原纤维的侧链，皮板吸收酸缓慢，浸酸液的pH值稳定，而且具有缓冲作用，因此操作容易控制，质量有保证，所得的成品柔软、丰满、出材率高，毛被光泽好，但其价格高，多用于高档皮的加工中。

根据研究表明，当中性盐的浓度为1 mol/L或食盐含量为6%时，在任何酸量下都不会引起皮板的酸肿，这就是在浸酸时中性盐用量的理论依据。一般用量为食盐40～50 g/L左右。

提高浸酸温度，可改善毛皮的可塑性，减少皮板收缩，成品柔软，延伸率大。但是升高温度会加速胶原水解，从而降低了皮板的抗张强度，影响到成品质量。经验表明浸酸温度以35℃左右为宜。

浸酸工艺举例：液比20～25、温度35～38℃、时间36～48 h、食盐50 g/L、芒硝30 g/L、硫酸（98%）4 g/L、甲酸（85%）1 g/L、润湿剂JFC 0.3 g/L。

操作：调好水量和水温，先加食盐和芒硝，划动溶解后，再依次加润湿剂JFC、甲酸、硫酸，划5 min后投皮，划10～20 min，以后每小时划5～10 min，当浸酸液pH值稳定在2.5左右时，停止，过夜；次日升温到35℃，间隙划动，届时出皮，堆置静放2 d以上，静置时要用塑料布盖好，防止局部风干。

浸酸液可重复使用，补加量根据分析结果或经验数据进行补加。但当浸酸液使用到一定次数后，液中蛋白质含量达一定浓度影响到浸酸质量时，则更换新液。浸酸的质量要求如下。

1）要求皮板脱水性良好，将皮板四折挤压，白色折痕明显。

2）皮板可塑性良好，容易将皮伸长拉宽。

3）浸酸均匀一致，用指示剂溴酚蓝、甲基红等检查切口（最厚处），颜色一致者为均匀。

4）不掉毛、不口松。

3.4 鞣制及复鞣工段

在毛革产品中常采用铬鞣、铝鞣、醛鞣、树脂鞣和合成鞣剂鞣以及结合鞣等。

鞣制的历程是先渗透后结合。鞣制机理是鞣质分子以不低于两个官能团分别与两条胶原肽链的官能团以化学键的方式进行结合。

复鞣是鞣制的补充和发展。复鞣技术在产品的精加工和深加工中日显重要，不可替代。故有人将复鞣称为“点金术”。复鞣具有简化生产工艺，缩短生产周期，增加花色品种和功能，紧跟市场需求和减少环境污染等优点，已进入实质性发展阶段。在毛革产品中复鞣已是不可缺少的工序。

下面以铬铝结合鞣绵羊毛革皮工艺为例说明其鞣制和复鞣。

1）铬铝鞣　工艺条件：设备为划槽，液比20～25，明矾10 g/L，铬粉（以Cr_2O_3计算）3～5 g/L，渗透剂JFC 0.3 g/L，NaCl 50 g/L，$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 30 g/L，H_2SO_4 1 g/L，HCOOH 1 g/L，$NaHCO_3$ 2 g/L，温度35～37℃，时间2～3 d。

操作：调好水温水量，先加入食盐和芒硝，然后在不断划动下加入甲酸、硫酸，调pH值到3.0～3.2。再加入明矾和JFC，划动投入浸酸皮，投完后再划10 min，以后每30 min划5 min。4 h后加铬粉，每20 min划5 min，经4 h后，静置过夜。次日检查脖头，若铬液未完全渗透，提温至32～35℃，每20 min划5 min，直至铬液完全渗透。再用$NaHCO_3$溶液分4～6次将pH值缓慢提高到3.8，并稳定2 h，加温到40～45℃，间隙划动2 h，静置过夜。次日间歇划动2 h，测收缩温度（T_s）≥85℃，出皮堆置或搭马。

质量要求：鞣制均匀，无色花，无绿毛、无绣毛，T_s≥85℃。

2）静置　毛对毛、板对板堆置48 h以上，使鞣剂与胶原蛋白质充分结合，达到反应平衡。

3）水洗　用30℃温水充分水洗，尽量洗去未结合的鞣质和游离酸。

4）中和　工艺条件：液比20～25，温度35℃，$NaHCO_3$ 0.3～0.5 g/L，NaAc 0.5 g/L，时间1～2 h。

操作：调水量和水温，加入已溶好的小苏打和醋酸钠，在划动中投皮，在间歇划动中中和至全透（用溴甲酚绿检查



臀部切口呈蓝色）。然后用30℃温水充分水洗，离心甩水。

质量要求：中和全透、皮板干净、无脱鞣现象。

5）乳液加脂　工艺条件：液比20~25，温度40~45℃，润湿剂JFC 0.3 mL/L，加脂剂利宝定（Lipoderm）PSE（BASF）2 g/L，时间60~70 min。

操作：调好水量与水温，投皮，加JFC划5 min后加入已乳化好的加脂剂PSE，届时排出废液，用冷水划洗出皮，毛对毛，板对板静置过夜。次日离心甩干。

质量要求：加脂均匀、毛被松散、板不发黏。

6）干燥　先绷板尽量将皮板绷平绷展，待干至一定程度后，将头、尾改变一下方向继续绷板。直致整张皮均匀干至八成，取下搭竿自然晾至全干。陈化静置2 d以上。

7）回潮、铲软　用40℃水喷洒肉面，脊部与尾部多喷，肷部少喷；毛对毛，板对板过夜。次晨检查回潮情况，对回潮不足者补充回潮。用立式铲软机拉软，先八成干铲一遍，再晾至全干铲一遍。要求多横铲，少竖铲，脊背部铲开，四边铲到。

8）整理　磨绒（革）、梳毛、剪毛、烫毛等操作均属于整理。磨绒是制作毛革特有的工序。一般使用轮式磨革机、宽工作面磨革机。磨革需精心细致而又多次进行，砂纸（布）要细，一般为320~400目，最细为800~1 000目。西班牙的伸磨机采用在主轴的不同角度和位置上装钝刀片、硬毛刷和磨石，这种伸磨机，效果良好。更为先进的技术是湿磨革技术，要求皮板含水量55%~65%。为此，湿磨革需安排在悬挂干燥中，当水分达到要求时则进行湿磨革，这样可改善皮板的可塑性，具有油鞣革的绒面，不易磨伤，从而保证染色均匀而浓厚。

用梳毛机、剪毛机、烫毛机、磨革机等将毛被处理松散、有光泽、毛长达标，皮板厚薄相随，绒头均匀、细致，但不得磨伤、磨透、露出毛根。将不适合做毛革的皮挑出另行处理。

9）干洗脱脂　用石油溶剂萃取或用干洗机脱脂。若用四氯乙烯干洗，视皮板油脂量决定干洗时间，一般在10~20 min。

10）复鞣　工艺条件：液比10，温度为常温，设备为转鼓，多功能复鞣剂S-HC 6%~8%，$Na_2S_2O_3$ 1.5%，$NaHCO_3$ 0.6%，NaCl 30g/L，Na_2SO_4 30 g/L，H_2SO_4（98%）1 g/L。

操作：将干洗过的皮充分回湿，甩干称重作为用量依据。先调好水量，加入NaCl、Na_2SO_4、投皮转10 min，从鼓轴孔加入硫酸（用20倍水稀释）转20 min，加复鞣剂S-HC，间歇转动4 h后，加大苏打溶液转30 min，当pH值达3.8左右时，加小苏打溶液将pH值慢慢升至4.0~4.2，间歇转2 h，停鼓过夜。次日转20 min，出皮，毛对毛，板对板静置过夜。

质量要求：皮板各部位均匀一致，部位差明显减小，复鞣剂S-HC基本吸收干净。

3.5　染色工段

毛革染色更为丰富多彩，可分为染板不染毛、毛板同色、毛板异色、染毛不染板、毛被效应染色等类型。

在毛革皮染色之前，要求毛长达标，毛被剪平齐，毛松散、灵活而有弹性，避免在染色时出现色花、擀毡、绣毛等现象。还要求皮板磨绒细致、均匀，复鞣到位，使皮板表面电荷尽量均匀一致，以确保染色质量。

在染色前，对染色坯皮严格挑选和组批，以保证染色质量达标。

1）染板不染毛　染板不染毛有三种方法：刷染法、喷染法和浸染法。

刷染法和喷染法是在染液中加入专用渗透剂，选择着色牢固的皮板染料，在皮板上刷或喷一次或数次，可以染透。但固色效果差，易掉色，染色后要补充洗涤，除去浮色，同时也会出现污染毛被的现象。

浸染法是将毛革浸入染液中染色。在染液中染板不染毛或尽可能不染毛的技术要点在于以下几方面。

① 在前工段加工中要保护好毛的鳞片层不受损、不受破坏，尽量避免接触强碱和强还原剂。

② 采取低温染色法。一般在25℃左右，此时，毛的鳞片未撑开，染料不易渗入毛内部，则毛不着色或不易着色。

③ 筛选出对皮板亲和力大而对毛亲和力小的染料进行染色。

④ 使用毛防染剂，例如美国劳恩斯坦公司的防染剂PW和防染剂V。

⑤ 调节pH值使皮板和毛被具有不同的电荷或不同强度的电荷，利用其差异，使染料易上皮板而难上毛被。例如，阳离子铬鞣后的皮板等电点为8.5~8.7；毛的等电点为5.6左右，调节染浴的pH值为8时，则皮板带正电荷而毛带负电荷，此时用阴离子染料染色，因异性电荷相吸，促使皮板强烈上染。

用于染板不染毛的染料类型有直接染料、金属络合染料、活性（反应性）染料等。

举例，皮板染棕色工艺（美国劳恩斯坦公司）。

① 防染预处理　液比20，温度30℃，防染剂Reserren PW 1.25 g/L，时间30 min。

② 染色　液比20，温度30℃，皮板染色助剂德玛（Dermax）TS 1 g/L，氨水（25%）2 g/L，染30 min；加染料Pentrex棕DB 0.315 g/L，Pentrex灰N 0.075 g/L，Pentrex黄YO 0.035 g/L，染30 min；加脂剂Suedol SP 1 mL/L，染120 min；甲酸（85%）2 mL/L，染60 min，出皮水洗，干燥。

2）毛板同色　毛的结构比皮板紧密，不易上染，为了使毛被和皮板着色一致，往往对毛被进行预处理，例如用过氧化氢、氨水及轻微氯化等处理使毛易上色；同时筛选效果良好的酸性染料、金属络合染料、中性染料进行染色，其中以金属络合染料更为理想，它具有颜色鲜艳、色光柔和，渗透性、匀染性和耐洗牢度好的优点。

举例，绵羊毛革染枣红色工艺（科莱恩公司）。

① 中和　液比25，$NaHCO_3$ 1.0 g/L，匀染剂山德列斯（Sandolix）NIL 0.3 mL/L，加脂剂Sandolix A 0.5 g/L，加脂剂Cartan O 0.5 g/L，温度50~55℃，时间1.5 h。

② 毛板同色染色　液比25，温度55~60℃，纯碱1~2 g/L，洗涤剂Sandopan DTC 0.5 g/L，加脂剂山德列斯WWL 1 g/L，染料德玛耐光枣红RT 1.5 g/L，时间90 min，甲酸（85%）1.5 g/L，时间60 min，出皮，水洗，干燥。

3）毛板异色　毛板异色多采用两浴法染色。先用染毛不染板的酸性染料、茜素染料在60~70℃下染毛，水洗后用染板不染毛的染料染皮板；由于绝对染毛不染板的的染料几乎不存在，实际上是用染毛浓而染板淡的并且能被还原剂拔白（脱色）的酸性染料染毛，再用还原剂将皮板脱色，最后用染板不染毛的染料染皮板。

为了减少还原脱色的烦恼，也可根据皮板的底色，按成品色调的要求和配色原理进行调节，将染毛时对皮板产生的污色解决在工艺中，使最终成品色达标。也有同浴染色的，但有局限性，而且对染料和工艺要求严格、不易保证质量。

举例：绵羊毛革双色染色工艺。

① 染毛（黄棕色）　设备为划槽，液比20，温度65~75℃，时间1 h。

用料：食盐5 g/L，JFC 0.5 mL/L，甲酸（85%）1~2 mL/L，中性蓝BNL 0.1 g/L，酸性橙Ⅱ 0.2 g/L，增白剂0.3 g/L。

操作：调好水量、温度，加食盐、JFC，划匀后毛向外



投皮划5～10 min，加入染料溶液划20 min，加稀释的甲酸溶液划至规定时间，出皮，划洗至水无色，离心甩水。

② 皮板褪色　碱处理：设备为划槽，液比为15，温度为35～40℃，氨水（25%）4mL/L，时间5min。

还原褪色：液比15，温度60～65℃，漂毛粉2 g/L，时间以处理到皮板褪色而毛未褪色时为限，立即冷水划洗，甩干。

③ 染板（蓝色）　设备为转鼓，液比15，温度25℃左右，pH值8.6左右，尿素2 g/L，氨水（26%）0.4 g/L，丰满鱼油6 g/L，磷酸三钠0.3 g/L，活性蓝黑KN－GB6%，活性黑绿KD－B1%，纯碱1%。

操作：调好水量、温度，加入氨水、尿素，搅匀后pH值为8.6左右，加磷酸三钠和总量的2/3～3/4的染料溶液，投皮转染15 min，加纯碱溶液转60 min，加剩余染液转15 min，出皮，冷水洗，离心甩干，平铺搭马堆放4 h以上。

4）染毛不染板　染毛不染板的染料多为酸性染料。其分子小、渗透性强，对毛的亲和力大，对板亲和力小；浸染后毛色浓、板色淡，再用还原法处理使板脱色。另外，直接用染料（如氧化染料）刷于毛被上也是方法之一。

举例：毛尖刷染棕色工艺

水2 L，硫脲50～100 g，金属络合黄B－RD（110%）5.64 g，酸性红AR3.36g，金属络合蓝A－G1.44 g，甲酸（85%）2 L。

用热水将上述材料配成溶液刷于毛尖，然后在烫毛机上烫毛而达到毛尖上染的目的。

5）毛被效应染色　毛被也可以采用特殊染色方法，以形成一毛双色或多色效应。比较流行的“草上霜”效应染色，即将染过色的毛尖颜色拔去呈白色，如同霜下在草上一样，煞是好看，颇受欢迎。

举例：橙色草上霜工艺。

① 染色　设备为划槽，液比20，温度65～70℃，平平加1 g/L，酸性橙Ⅱ1 g/L，元明粉5 g/L，甲酸（85%）1 mL/L，时间1.5～2 h，出皮水洗，离心甩水。

② 拔白　拔白液：氯化亚锡80 g/L，淀粉100 g/L，冰醋酸14 g/L，草酸7～10 g/L。

操作：先将淀粉糊化后冷却，加入氯化亚锡、冰醋酸、草酸，搅拌均匀后，均匀地刷于毛尖上，静置过夜或75～80℃汽蒸0.5 h。然后流水划洗，洗去浮色和杂质，离心甩水、干燥、整理、成品。

3.6 涂饰工段

3.6.1 涂饰目的

涂饰是毛革生产的重要组成部分。涂饰的目的如下：

1）使毛革产品色泽多样、美观、光亮（含蜡光）；

2）改善手感，即具有丝绸、滑爽、蜡感的手感；

3）具有防水或拒水，抗有机溶剂，耐摩擦，革面不易脏污，易保养，使用寿命延长；

4）增加毛革产品品种和用途。

3.6.2 涂饰质量

对涂饰质量要求如下：

1）涂饰色调美观、光泽柔和、丰满、柔软、软而不松、薄而不空、真皮感强；

2）涂层有良好黏着性，与革面黏着牢固而且与革面延伸性相匹配；

3）涂层应满足加工工艺和使用性能的要求，即对耐光性、抗水性、耐寒性、耐擦性、耐弯折性等达到要求；

4）力求保持毛皮优良的卫生性能，但涂饰后一般都有所降低；

5）具有防霉作用，久存不变质，对环境的污染不得超标。

光面毛革是以绒面毛革为皮坯，在绒面上进行涂饰而做成光面毛革。所以，只有好的绒面毛革才能做成好的光面毛革。故要严格挑选绒面毛革才能保证光面毛革的质量。

涂饰技术关键在于封底，也就是制造一个假底。封底是在绒面上形成一个与绒面结合牢固的，又不能让涂饰树脂过多渗入皮板内的，延伸性较好的薄膜。例如美国采用疏水性的有机氟化物FC228（3M）100份，水900份，喷涂一遍，完全干燥的封底工艺。前苏联要求涂层有高防水性、高耐寒性、良好的延伸性和耐摩擦性，采用丙烯酸树脂乳液与橡胶乳液配成封底剂封底。还可以采用阳离子树脂封底，其效果良好。

涂饰层要求轻涂和多层涂饰，分为封底、底涂、中涂、面涂和涂手感层等。涂饰一层后要有干燥、熨压等操作，但是产品不同，涂饰工艺和操作亦有所不同。

另外，还有通过贴膜和移膜的方法来生产光面毛革。贴膜是将在载体上附着的不同贴膜粘贴于喷有黏合剂的皮板上，经熨贴，将载体剥下，则贴膜与皮板紧贴在一起变为贴膜毛革。移膜与贴膜方法类似，请参考贴膜方法。

3.6.3 涂饰举例

1）光面毛革涂饰　该产品又叫纳帕革（Nappa），对皮板要求高，不松面、柔软、丰满、无痘疤、无癣疥及机械伤。此种涂饰工艺见表7.5-1。

表7.5-1　光面毛革涂饰工艺

工序	材料	用量	操作
封底	防水剂WP－125	100份	将防水剂，醋酸丁酯搅匀，重喷于皮板上，烘干
	醋酸丁酯（B.A.C）	100份	
喷中层	无酪颜料膏PC－9000	30份	依次混合均匀，交叉轻喷2遍，烘干，通过式熨革（90kg、60℃）；再交叉轻喷1～2次，烘干，通过式熨革（90 kg、70℃）
	水	300份	
	综合型蜡剂WX－133	250份	
	聚氨酯乳液RU－005	100份	
	丙烯酸乳液RA－012	100份	
	丙烯酸乳液RA－008	100份	
喷顶层	水性硝化棉LW－075	100份	混合均匀，喷1～2遍，烘干，通过式熨革（90 kg，80℃）
	水	100份	
	水性手感剂HF－031	10份	
	水性手感剂HF－058	10份	

2）金属闪光效应涂饰（metallic effect）　工艺见表7.5-2

表7.5-2　金属闪光效应涂饰工艺

工序	材料	用量	操作
封底	防水剂WP－125	100份	将防水剂、醋酸丁酯搅匀，喷1遍，烘干
	醋酸丁酯	100份	
喷中层Ⅰ	颜料水	30份	喷2遍，烘干，熨烫（50 kg，90℃）
	蜡剂WX－019	150份	
	水	300份	
	丙烯酸乳液RA－008	150份	
	聚氨酯乳液RU－117	100份	
	聚氨酯乳液RU－099	75份	

续表 7.5-2

工序	材料	用量	操作
喷中层Ⅱ	水	300 份	轻喷 2 遍，烘干
	蜡剂 WX－019	150 份	
	丙烯酸乳液 RA－008	150 份	
	聚氨酯乳液 RU－117	100 份	
	聚氨酯乳液 RU－099	75 份	
	珠光膏	30 份	
	颜料水	5 份	
喷顶层	水	100 份	喷 1 遍，烘干，熨烫（60 kg、100℃）
	水性硝化棉 LW－076	100 份	
	水性手感剂	10 份	

3）滚印双色涂饰　本产品可解决轻微色度不匀、松面问题，是目前市场上流行品种。本产品质量中等、价格适中，但需要滚涂机才能达到理想效果。通过调节颜料膏用量、比例，使涂层显示出两种色度差。此种涂饰工艺见表 7.5-3。

表 7.5-3　滚印双色涂饰工艺

工序	材料	用量	操作
底层	树脂 SP－163	100 份	喷 2 遍，烘干
	染料水	15 份	
	水	90 份	
中层Ⅰ	水	300 份	喷 2 遍，烘干，熨烫（60 kg，90℃）
	高浓度蜡剂 WX－132	100 份	
	丙烯酸乳液 RA－008	200 份	
	聚氨酯乳液 RU－117	100 份	
中层Ⅱ	染料水	300 份	滚涂 2 遍，烘干
	水性硝化棉 LW－075	100 份	
顶层	水	100 份	喷 2 遍，烘干，熨烫（60 kg，90℃）
	水性硝化棉 LW－075	100 份	
	水性手感剂 HF－031	15 份	
	水性手感剂 HF－059	10 份	

4）仿古掉漆涂饰（young crack）　本产品是将涂饰后的毛革进行转鼓摔软，使涂层产生一些小的龟纹块，如同家具上油漆欲剥落一样，采用的是仿古色调，所以称为仿古掉漆涂饰。仿古掉漆涂饰工艺见表 7.5-4。

5）裂纹涂饰（pigmented crack）　本涂饰是依靠专用裂纹革树脂涂饰后，经高温熨烫，转鼓摔软，使涂层产生均匀裂纹效果。裂纹涂饰工艺见表 7.5-5。

6）水晶涂饰　本涂饰是利用裂纹树脂与特软蛋白涂饰后，涂层产生细如针尖的裂纹，在阳光照射下，皮面如水晶般闪闪发光。水晶涂饰工艺见表 7.5-6。

7）坎萨斯（Kansas）效应涂饰　本涂饰产品是利用专用蜡剂和油蜡聚合物等材料涂饰后，涂层有一种类似正绒服装革被雨水淋湿的效果。此种涂饰工艺见表 7.5-7。

以上七例都是西班牙皮尔·卡勒（Pielcolor）公司推荐的涂饰工艺。工艺要点如下。

① 毛革涂饰是以网状层为加工对象，一般网状层纤维结构松散，造成浆料渗透快，吃浆多，而高档毛革皮必须作到涂层薄、手感好，因此封底材料的选择及封底涂饰的操作是毛革涂饰的关键技术。

表 7.5-4　仿古掉漆涂饰工艺

工序	材料	用量	操作
底层	水	100 份	重喷 1 遍，烘干
	微阳离子蜡剂 WX－020	100 份	
中层	水	400 份	喷 1 遍，通过式熨革（100 kg，90℃）。再喷 2～3 遍
	高浓度蜡剂 WX－132	200 份	
	仿古革专用树脂 SP－120	200 份	
	黑色酪蛋白 BR－080	200 份	
顶层	水	100 份	喷 1 遍，通过式熨革（100 kg，90℃）一遍，再转鼓摔软 4 h最终以达到掉漆效果的时间为准）
	水性硝化棉 LW－075	100 份	
	水性手感剂 HF－058	200 份	

表 7.5-5　裂纹涂饰工艺

工序	材料	用量	操作
底层	水	100 份	喷 2 遍
	微阳离子蜡感剂 WX－020	50 份	
	油脂乳液 SP－386	50 份	
中层	水	400 份	喷 3～4 遍
	裂纹革专用树脂 SP－119	250 份	
	无酪颜料膏 PC－9000	100 份	
	聚氨酯乳液 RU－005	50 份	
	丙烯酸乳液 RA－088	50 份	
	专用硬蜡 AA－4999	200 份	
	蜡乳液 WX－128	100 份	
顶层	醋酸丁酯	100 份	喷 2 遍，通过式熨烫(50 kg，100℃)，转鼓摔软 4～5 h
	溶剂型硝化棉 LS－062	100 份	
	溶剂型滑蜡剂 HF－033	5 份	
	溶剂型滑爽剂 HF－061	5 份	

表 7.5-6　水晶涂饰工艺

工序	材料	用量	操作
底层	水	100 份	喷 2 次，通过式熨压(80 kg，110℃)
	微阳离子蜡剂 WX－020	100 份	
中层	水	200 份	喷 3 次，烘干
	水晶革专用树脂 SP－119	300 份	
	黑色酪蛋白 BR－080	15 份	
	染料水 CA－3402	40 份	
	蛋白软化剂 PB－016	50 份	
	聚氨酯乳液 RU－005	50 份	
	丙烯酸乳液 RA－088	50 份	
顶层	醋酸丁酯	100 份	喷 1 次，通过式熨烫(80 kg，120℃)，转鼓摔软 4～5 h
	溶剂型硝化棉 LS－062	100 份	
	溶剂型滑蜡剂 HF－033	5 份	



表 7.5-7 坎萨斯效应涂饰工艺

工序	材料	用量	操作
底层	专用蜡剂 WX-126	100份	喷2~3次，通过式熨烫（100 kg，100℃）
	水	100份	
	油脂聚合物 SP-110	50份	
	仿古革专用树脂 SP-120	25份	
	填充遮盖蜡 PB-079	50份	
	丙烯酸乳液 RA-010	30份	
	消光填料 FI-055	50份	
	微阳离子蜡剂 WX-020	70份	
顶层	水	100份	轻喷1~2次，烘干，通过式熨烫（60 kg，80℃），转鼓摔软2 h
	水性消光硝化棉 LW-073	100份	
	水性手感剂 HF-031	20份	

② 喷浆量也是很重要的。毛革涂饰总体原则是：增加喷涂次数，但每次要作到轻喷、细喷、少喷，多熨烫。

③ 高档毛革皮必须选用与其风格相配套的专用材料，才能做到皮板软而不松、涂层薄而牢度高且手感好。尤其是做各种特殊效应的毛革产品，如果没有专用材料，很难做出高档特殊效应的产品。

4 毛革工艺实例

4.1 绵羊毛革工艺（科莱恩公司）

1）原料皮　澳大利亚盐湿皮（中短毛）。

2）浸水　液比20~25，　设备为划槽。

浸湿脱脂剂 Sandoclean MW Liq　0.5 g/L，温度28~30℃，时间120~180 min。

操作：划动，每小时划5 min排液。

(3）二次浸水　液比20~25，设备为划槽。

浸湿脱脂剂 Sandoclean MW Liq　1.5 g/L

纯碱　0.5 g/L

脱脂剂 Tergolix CA　1.5 g/L

高效防腐剂 Diamoll C Powder　0.2 g/L

温度28~30℃，　时间120~180 min。

操作：每小时转5 min。

要求：皮板充分回软，切口无黄心，无溜毛现象。若有必要，可过夜，但夜间每小时划2~3min。次晨排液，出皮。刮毛、离心甩水，湿剪毛，剪至毛长16~18 mm。

4）机械去肉。

5）脱脂　液比20。

浸湿脱脂剂 Sandoclean MW Liq　1.0 g/L

脱脂剂 Tergolix CA　1.2 g/L

温度38~40℃。

操作：转动60 min，届时排液。

6）水洗　液比，20，温度38~40℃，转动15 min，排液。

7）二次脱脂　液比20。

浸湿脱脂剂 Sandoclean MW Liq　0.8 g/L

脱脂剂 Tergolix CA　1.2 g/L

温度38~40℃。

操作：转动60 min，排液。

8）水洗　液比20，温度35℃，划洗15 min，出皮。

9）浸酸　液比20，温度35℃。

食盐（6°Bé）　50 g/L

两性分散剂 Tergolix AN　0.5 g/L

铬鞣助剂 Feliderm CS Liq　2 g/L

甲酸（85%）　3 mL/L　划动60 min

加脂剂 Sandolix SEL Liq　3 g/L

高效防腐剂 Diamoll C Powder　0.3 g/L　划动60 min

过夜，其间每小时转5 min，次日晨测pH值应为2.8~3.2，堆置4~7 d。

10）鞣制　液比20，温度35℃。

食盐（6°Be）　50 g/L

两性分散剂 Tergolix AN　0.5 g/L

铬鞣助剂 Feliderm CS Liq　3 g/L　划动20 min

要求浴液pH值为5.0，皮板切口pH值为6.3~6.5。

甲酸（85%）　5~6 mL/L 转20 min

要求浴液pH值为4.3~4.5，皮板切口pH值为5.5。

加脂剂 Sandolix SEL Liq　2 g/L　转动15 min

铬粉（$B=33\%$）　10 g/L　转动30 min

铬粉（$B=33\%$）　10 g/L　转动120 min

甲酸钠　2 g/L　转动60 min

小苏打　3 g/L 要求在120 min内分3次加完转动60 min，静置过夜，次日晨划20 min，测pH值应为3.7~3.9，收缩温度≥100℃。

11）水洗、干燥　液比20，温度30℃。

甲酸（85%）　0.5 mL/L　转动10 min

要求水洗后pH值为4.0，搭马静置、干燥。

12）回潮　回潮液加脂剂 Catalix GS∶H_2O=1∶9，均匀地喷于皮板，过夜。次日检查回潮均匀后，拉软。

13）干洗　在干洗机中进行，时间依皮板油脂大小而定。然后，回潮、拉软、梳毛、粗剪毛、烫毛、精剪毛、磨革、分级。

14）复鞣　液比10，温度40℃。

浸湿脱脂剂 Tergolix MW Liq　0.5 g/L

脱脂剂 Sandoclean CA　0.5 g/L

转动30min，排液。

液比10　温度40℃

甲酸（85%）　0.2~0.5 mL/L

调pH值（浴液）为3.6~3.8。

加脂剂 Sandolix SEL Liq　2.5 g/L

加脂剂 Sandolix WWL poste　2 g/L　转动30 min

铬粉（$B=33\%$）　5 g/L　转动60 min

丙烯酸聚合物 Tergotan MC　3 g/L　转动60min

甲酸钠　2 g/L　转动60~90 min

pH值（浴液）为4.0，搭马静置。

15）染毛　液比10，温度65℃。

加脂、分散剂 Catalix L　1.0 g/L

匀染剂 Dermagen PC　1.0 g/L　转动15 min

染料 Dermafur 或 Lanalur　X g/L　转动30 min

匀染剂 Dermagen PC　1.0 g/L

甲酸（85%）　0.5 mL/L　转动30 min

甲酸（85%）　0.5 g/L

荧光增色剂 Leucophor PAT　0.8 g/L

转动40 min，排液、流水洗。

16）漂板　液比10，温度20℃。

中和复鞣剂 Sandotan DSN　2 g/L　转动60 min

匀染剂 Dermagen PR　1.0 g/L

加脂剂 Sandolix SEL Liq　3 g/L

加脂剂 Sandolix WWL Poste　3 g/L　转动15 min

染料 Derma 或 Sandoderm　X g/L　转动30~60 min



甲酸（85%）　0.5 g/L
匀染剂 Dermagen PR　0.5 g/L　转动 30 min
甲酸（85%）　0.5 g/L　转动 30 min
排液，流水洗，换液。
液比 10，温度 35℃。
阳离子加脂剂 Catalix GS　1.0 g/L
非离子加脂剂 Dermafinish LB　1 g/L　转动 45 min
排液，冷水洗 15 min。

17）搭马、离心甩水、干燥、回潮、拉软、梳毛、剪毛、磨革、摔软、绷板。

18）烫毛
醋酸（80%）　50 mL
酒精　50 mL
烫毛助剂 Luster Silk WA Liq　20 mL
水　880 mL
温度　180℃左右。
修边，绒面毛革至此为成品。

19）光面毛革喷涂工艺见表 7.5-8。

表 7.5-8　光面毛革喷涂工艺

工序	材料	用量	操作
底层	水	500 份	交叉喷一次，干燥
	氟聚合物 Melio MF－5242	500 份	
中层	水	100 份	喷两个交叉，熨烫（90℃、4 MPa）轻喷一个交叉
	丙烯酸 Melio 树脂 A－816	450 份	
	聚氨酯 Melio 06－M－08	150 份	
	Melio 蜡 180	80 份	
	丙烯酸 Melio 树脂 A－775	50 份	
顶层	硝化棉 Melio EW－364	40 份	喷一次，熨烫（100℃、4 MPa）
	硝化棉 Melio EW－348	60 份	
	水	100 份	
	硅乳液 Melio FW－5230	7 份	
	硅乳液 Melio FW 5226	3 份	

20）轻摔 20 min，量革，成品。

4.2　服装绒面毛革工艺［德国波美（Böhme）公司］

原料：澳大利亚绒面绵羊皮，液比 20　设备为划槽。

1）浸水
温度 30℃。
浸水助剂 Atesan LPW　1.0 g/L
强力脱脂剂 Gelon LHC　1.0 g/L　时间 360 min
25℃，流水洗 10min，排液。

2）复浸水　温度 25℃。
浸水助剂 Atesan LPW　1.0 g/L
强力脱脂剂 Gelon LHC　1.0 g/L　洗 60 min，过夜
次日晨用 25℃水洗涤 20 min，去肉、甩水、湿剪毛。

3）脱脂　温度 38℃。
强力脱脂剂 Gelon LHC　2.0 g/L
纯碱　0.5 g/L　时间 90 min
用 30℃水划洗干净。

4）浸酸　温度 30℃。
食盐　60 g/L　时间 20 min
加脂剂 Eskatan GLS　2 g/L　时间 30 min
甲酸（85%）　3.0 g/L，时间 60 min
甲酸（85%）　约 3.0 g/L，过夜
次日晨转 30 min，pH 值 2.9。
总浸酸时间 16～18 h。静置堆放 1～5 d。

5）鞣制　温度 35℃。
食盐（6°Be）　60 g/L　时间 10 min
加脂剂 Eskatan GLS　1.0 g/L
加脂剂 Eskatan GLH Liq　2.0 g/L
加脂剂 Cutapol TIS　0.5 g/L　时间 60 min
甲酸（85%）　X g/L　时间 20 min，pH 值 3.1
含铬鞣剂 Tannit LCR　3.0 g/L　时间 30 min
铬粉（碱度 33%）　5.0g/L　时间 60 min
铬粉（碱度 33%）　5.0g/L　时间 240 min
甲酸钠　1.5 g/L　时间 60 min
小苏打　约 3.0 g/L 分四次加入，每次间隔 20 min 时间 120 min，pH 值 3.9，过夜，次日晨转 20 min，pH 值 3.8，出皮堆放 1～2 d。湿皮肉面磨绒（如果可能的话）。

6）中和　温度 35℃。
合成鞣剂 Tannit KNS　1.5 g/L　时间 30 min
小苏打　1.0 g/L　时间 90 min
pH 值（浴液）6.0，pH 值（切口）约 3.0。排液。

7）加脂　温度 50℃。
加脂剂 Eskatan GLH Liq　4.0 g/L
加脂剂 Cutapol OFB　3.0 g/L
加脂剂 Cutapol TIS　2.0 g/L
复鞣剂 Garoval AP　3.0 g/L　时间 60 min
甲酸（85%）　约 1 g/L　时间 90 min，pH 值 4.2
用 25℃的水短时间水洗一次。甩水、挂晾、回水、振软、梳毛、剪毛。

8）烫毛
熨烫剂 Cutafix RF　100 份
水　900 份
烫毛温度 180℃，烫 1～2 次，剪毛。

9）干洗
溶剂柔软剂 Macrol SES4 mL/L，时间 5 min。

10）回湿、振软、磨革（用 280# 和 600# 砂纸）

11）复鞣
液比 10～15，温度 35℃。
加脂剂 Eskatan GLH Liq　3.0 g/L
加脂剂 Cutapol TIS　1.0 g/L　时间 30 min
甲酸（85%）　0.5 g/L 左右　时间 15 min，调 pH 值 3.5
含铬鞣剂 Tannit LCR　3.0 g/L　时间 30 min
铬粉（碱度 33%）　4.0 g/L　时间 120 min
甲酸钠　1.5 g/L 左右　时间 60 min，pH 值 3.9
25℃水洗涤 10 min。

12）脱脂
温度 40℃。
氨水（25%）　2.0 g/L
脱脂剂 Gelon LHC　0.3 g/L　时间 60 min
用 30℃水划洗干净。

13）毛被染色
温度 65℃。　液比 10～15
匀染剂 Invaderm AL（德瑞公司）　1.5 g/L
醋酸（65%）　0.5 g/L 左右　时间 10 min，pH 值 4.5
酸性染料　X g/L　时间 30 min
加脂剂 Cutapol TIS　2.0 g/L　时间 30 min
甲酸（85%）　1.0 g/L　时间 60 min，pH 值 3.8



用25℃水洗涤干净。

14）中和 温度35℃。

合成鞣剂 Tannit KNS 1.5 g/L

小苏打 1.0 g/L 时间60 min

要求切口pH值4.5。用25℃水划洗10 min。

15）皮板染色 温度35℃。

氨水（25%） 1.5 g/L

加脂剂 Eskatan GLH Liq 1.0 g/L 时间30 min，pH值7.0～7.5

合成鞣剂 Tannit LP－1 1.0 g/L

匀染剂 Invaderm LU（德瑞公司） 0.5 g/L

皮板染料 X g/L 时间45 min

加脂剂 Eskatan GLH Liq 1.0 g/L

加脂剂 Cutapol LEO 2.0 g/L

加脂剂 Cutapol TIS 2.0 g/L 时间45 min

甲酸（85%） 1.0 g/L 时间20 min

甲酸（85%） 2.5 g/L 时间60 min，调pH值3.8

用25℃水洗干净，干燥、回水、振软。

16）熨烫 温度180～200℃。

水 650份

固定剂 Cutafix RL 200份

抗静电剂 Antistatikum L－6 25份

加光剂 Glanzluster S 25份

酒精 100份

熨烫1～2次，整理，成品。

4.3 绵羊服装毛革工艺［以德瑞（TFL）公司的皮化材料为主］

1）选皮 选择毛绒密度适中，无掉毛，无异味，板质肥壮、无痘疤、无癣疥、无明显肋骨纹、无刀伤的皮进行组批投产。

2）修边 将头、尾、四肢等无用部分剁去。

3）人工去肉 先铲臀部、头颈部，然后沿背脊部向腹肷部铲，铲到、铲尽。如果是干皮，则须先回软，再人工去肉。

4）脱脂 设备：划槽，用充足的25℃水，加洗涤剂212 2g/L，间歇划动60 min，排液。

5）浸水 液比25，温度25℃。

乳液分散剂 Borron T 1.0 g/L

酶浸水剂 Fulguran APC 1.0 g/L

时间1 h，然后停转过夜，次日晨划30 min，出皮。用水、伸展。

剪毛，将毛剪至2.0～2.5 cm。

6）去肉 用去肉机去肉，要求去肉干净，但不得破皮、烂皮；颈部、背脊部铲开（若浸水不足，则要求再浸水）。

7）二次脱脂 液比20，温度38～40℃。

脱脂剂 Borron DA 2.0 g/L

脱脂剂 9088（国产） 2.0 g/L 时间60 min

排液。

8）三次脱脂 液比20，温度38～40℃。

脱脂剂 Borron DA 1.5 g/L

碱面 0.5 g/L

胰酶 0.05 g/L

脱脂剂 9088 2.0 g/L

脱脂时间到用拇指轻推肷部有毛轻微脱落时为止。排液，划洗，甩水。

9）浸酸 液比20 温度25℃。

食盐（7.0～7.5°Bé） 120 g/L 时间10 min

加脂剂 Coripol PL 0.5 g/L

加脂剂 Borron SAF 0.25 g/L 间歇划动时间30 min

甲酸（85%） 2.0 g/L 时间10 min

硫酸（98%） 1.0 g/L

用已稀释过的硫酸在划动下加入浸酸液中，使pH值稳定在2.5，过夜。次日每30 min划5 min，总浸酸时间为24～48 h，出皮，静置24～48 h。

注：浸酸液可重复使用，补加量依分析结果或凭经验数据补加。

10）鞣制 液比20，温度30℃。

食盐（7.0～7.5°Bé） 120 g/L

甲酸（85%） 1.0 g/L

用硫酸调pH值至2.8后投皮。

含铬鞣剂 Tannesco HN Liq 1.5 g/L

复鞣剂 Sellasol MI 1.0 g/L 时间30 min

明矾 10 g/L 时间2 h

铬粉（$B=33\%$，Cr_2O_3 26%） 15 g/L 时间4 h，停止，过夜，次日间歇划动至鞣剂皮板完全渗透

甲酸钠 2.0g/L 时间60 min

小苏打 3～4 g/L

在4 h内，将pH值缓慢地提高到3.8，升温到40℃，划30 min，静置过夜，次日再划30 min出皮，毛对毛，板对板堆置2 d。湿磨，加脱脂剂划洗，甩水，回潮，铲软，梳毛，剪毛，干磨，干洗，摔软，烫毛。

11）脱脂 液比10～15，温度45～50℃。

投皮划15 min

脱脂剂 Correctol SE 1.0 g/L

脱脂剂 9088 1.0 g/L

间歇划动60 min，排液，清洗，出皮。

12）转鼓复鞣 液比10，温度30～35℃。

甲酸（85%） 0.8 g/L 时间20 min，调pH 3.5左右

铬粉（$B=33\%$，Cr_2O_3 26%） 5.0 g/L

复鞣剂 S－HB 5.0 g/L 时间4 h

发泡剂 JZ 0.5 g/L 时间2 h

小苏打 1.0 g/L

在2 h内调pH＝4.0，过夜，次日晨转30 min，出鼓堆置2 d。清洗一次。

13）划槽染毛被 液比20，温度60～62℃。

增深剂 Invaderm P 1.0 g/L

分散剂 Sellasol TN 1.0 g/L 时间20 min

酸性染料 Sellacid 棕 ST 2.0 g/L

酸性染料 Sellacid 蓝 Blue ST 0.1 g/L时间30 min

甲酸（85%） 0.5 g/L 时间30 min

甲酸（85%） 0.5 g/L 时间30 min

出皮，清洗。

14）转鼓染皮板 液比10，温度35℃。

投皮

醋酸钠 1.0 g/L

小苏打 1.5 g/L 转60 min

氨水（25%） 1.0 ml/L

匀染剂 Invaderm LU 0.5 g/L 转10 min

染料 Sellaset 棕 Brown H 2.0 g/L 转70 min 检查皮板透心情况

加脂剂 Chromopol WFB/S 2.0 g/L 转1 h



甲酸（85%）	1.0 g/L	转 15 min
甲酸（85%）	1.0 g/L	转 30 min，调 pH 值 3.8
加脂剂 Propilon BNV/W	0.5 g/L	转 15 min，出皮，划洗，出皮，毛对毛，板对板静置过夜，次日，洗涤剂 1 g/L 洗干净，离心甩水，挂网干燥。

15）整理　梳毛、剪毛、烫毛、皮板摔软、起绒。

16）革上霜拔白

拔白剂 Decrolin	150 份
草酸	50 份
加脂剂 Irgamin SFC	30 份
水	600 份

混合匀喷于毛被上，在日光下晒干则可。然后摔软、绷平。

17）水晶效应涂饰（涂饰材料均为皮尔·卡勒公司的产品）

① 净面　除去绒面灰尘异物，将净面液（氨水 1 份、酒精 2 份、水 7 份）擦拭皮板绒面，晾干。

② 底层

WX－020	100 份
水	100 份
	重喷一遍，烘干。

③ 中层

水	450 份
WX－132	150 份
SP－119	200 份
PB－081	150 份
颜料膏	30 份
RA－088	30 份
	喷一遍，烘干，熨烫（90℃，60 kg）。喷二遍，烘干。

④ 顶层

水	100 份
LW－076	100 份
HF－057	5 份
HF－059	10 份

喷一遍，烘干，熨烫（110℃，60 kg），转鼓摔软 3 h。

（18）检验、分极、量尺、入库

4.4　细毛绵羊毛革工艺（美国劳恩斯坦公司）

1）浸水　　设备划槽。

液比 20（以下同），温度为常温。

润湿剂 Wetter HAC	0.25mL/L	投皮划 10 min，静置过夜。次日出皮，常温冲洗，刮毛，剪毛

2）脱脂　　温度 34℃，时间 60min。

洗涤剂 DE－SOL A	1.5 g/L	（沸水溶解倒入）
纯碱	1 g/L	调 pH 值为 8.5 左右，投皮划 20 min，停 20 min，划 20 min，出皮，清洗（32℃）

3）复浸水　　温度 32℃，过夜。

润湿剂 Wetter HAC	0.25 g/L	
浸水酶 Elbro 100－C	0.5 g/L	
食盐	20 g/L	pH 值 7.0 左右，划 10 min，静置过夜

次日出皮，去肉。

4）二次脱脂　　温度 34℃，时间 60 min。

纯碱	1 g/L
洗涤剂 DE－SOL A	1.5 g/L

投皮，划 20 min，停 20 min，划 20 min，出皮，清洗。

5）三次脱脂　　温度 32℃，时间 120 min。

乳化剂 Solvo B	0.5 g/L①	
四氯乙烯	5 g/L②	注：①和②混合后加入
浸水酶 Elbro 100－C	1 g/L	

投皮，划 10 min，110 min 后出皮，常温清洗，去肉。

6）浸酸　　温度 32℃，过夜。

食盐	50 g/L	
乳化剂 LX－10	0.5 g/L	投皮划 10 min
甲酸（85%）	3.33 mL/L	划 5 min
酸性酶 Elbro SR	2.0 g/L	

划 5 min，pH＝2.8，若未达到，则加甲酸调整，静置过夜前要求 pH 值为 2.8 。然后过夜。次日出皮（注：出皮后不得清洗），可静置 4～8 d 。

7）鞣制　　温度 32℃，过夜。

食盐	50 g/L	
Cr_2O_3	3.33 g/L	
明矾	5 g/L	投皮，划 10 min，2 h 后
助鞣剂 Tanning B	1.0 g/L	时间 1 h
鞣剂 Tan LY	2.5 g/L	时间 30 min
小苏打	1.5 g/L	时间 1 h
鞣皮油 Tanning Oil G	2.0 mL/L	划 10 min，静置过夜

次日测 pH 值达到 3.8～3.9，若未达到，则用小苏打调，用时 2h，然后出皮，常温清洗，干燥，回潮，堆皮，展皮，脱脂，烫皮，磨绒。

8）复鞣　　温度 32℃，过夜。

食盐	40 g/L
Cr_2O_3	2.0 g/L

投皮，划 20 min，2 h 后，调 pH＝3.8，静置过夜。次日出皮，常温清洗。

9）毛被染木炭灰色　　温度 60℃，时间 1.5 h。

元明粉	5 g/L	
匀染剂 Level P	0.5 mL/L	投皮，划 10 min
茜素木炭灰 Alizarine Charcoal Gray LO	1 g/L	时间 30 min
甲酸（85%）	0.5 mL/L	时间 30 min
甲酸（85%）	0.5 mL/L	时间 30 min

出皮，常温冲洗。

① 染色全程划动；

② 温度尽量维持在 57～60℃；

③ 用沸水溶解染料。

（10）中和　　温度 32℃，时间 2 h。

小苏打	1 g/L
甲酸钠	1 g/L

间歇划动，届时出皮，清洗。

11）染皮板　　温度 20℃，时间 3.5 h。

劳瓦森助染剂 Lowacene Dye Assist EL	0.5 mL/L	
氨水	1 mL/L	投皮划 30 min
皮板灰 Leather Gray TRM	1 g/L	时间 30 min
匀染剂 Suedol SP	2 mL/L	时间 90 min
甲酸（85%）	2 mL/L	时间 60 min

出皮，常温水洗，甩水干燥。



① 染板全程划动；
② 沸水溶解染料。
12）整理、入库。

4.5 绵羊毛革工艺（德国 BASF 公司）

液比 20，设备划槽。
1）浸水　　温度 25℃。
食盐　　10 g/L
润湿剂 Eusapon AS　　1 g/L
扩散剂 Mollescal BW　　0.5 g/L
17 h 后检查皮板回软情况，皮板全部回软，无硬心，则出皮，去肉。
2）脱脂　　温度 37℃。
润湿剂 Eusapon AS　　2 g/L
纯碱　　0.3 g/L　　时间 60 min
出皮后用 30℃水划洗。
3）二次脱脂　　温度 37℃。
还原漂白剂 Balnkit IAN　　5 g/L
润湿剂 Eusapon AS　　1 g/L
润湿剂 Amollan A　　1 g/L　　时间 2 h
出皮用 30℃水划洗。
4）酶软化　　温度 28℃。
食盐　　50 g/L
浸酸剂 Bascal S　　3 g/L
甲酸（85%）　　2 mL/L
酸性酶　　5 000 单位/L
17 h 后出皮，控水。
5）浸酸、鞣制　　温度 35℃。
食盐　　50 g/L
甲酸（85%）　　4 mL/L
加脂剂 Lipoderm PSE　　3 g/L　　时间 4 h
铝鞣剂 Lutan CR　　3 g/L　　时间 30 min
铬鞣剂（Cr_2O_3）　　1.75 g/L　　时间 20 h
醋酸钠　　2 g/L　　时间 2 h
小苏打　　1 g/L　　调 pH 值 3.8
4 h 后出皮，搭马，挤水，湿磨绒。
6）中和　　温度 35℃。
中和剂 Neutrigan P4　　3 g/L
小苏打　　3 g/L
2 h 后出皮，30℃水划洗。
7）加脂　　温度 50℃。
加脂剂 Lipoderm PN　　2 g/L
加脂剂 Lipoderm PSE　　2 g/L
还原漂白剂 Balnkit P　　2 g/L
时间 2 h，出皮，搭马，挂晾干燥，回潮，拉软。
8）干洗、磨绒（用 400 目以上砂布磨绒）
9）铬复鞣　　温度 40℃。
铬鞣剂（Cr_2O_3）　　1.5 g/L
润湿剂 Eusapon AS　　1 g/L
中和剂 Neutrigan P4　　2 g/L
时间 2 h，出皮。
10）中和　　温度 35℃。
中和剂 Neutrigan P4　　2 g/L
小苏打　　3 g/L
时间 2 h。
11）染板不染毛　　温度 25℃。
氨水（25%）　　2 mL/L
润湿剂 Eusapon AS　　1 g/L　　时间 30 min
染料 Luganil NGB　　2 g/L　　时间 60 min
拒水剂 Densodrin E　　5 g/L　　时间 60 min
甲酸（85%）　　0.7 mL/L　　时间 10 min
甲酸（85%）　　0.7 mL/L　　时间 30 min
12）固色　　温度 30℃。
润湿剂 Eusapon AS　　0.5 g/L
甲酸（85%）　　0.7 mL/L　　时间 30 h
出皮，搭马，挂晾干燥，拉软，绷板。
13）封底
FC228（美国、3M 公司）　　100 份
水　　900 份
喷一遍。完全干燥。
14）底涂
颜料 Lepton Colours　　100 份
树脂 Lepton Binder SD　　120 份
整饰剂 Astacin Finish PUD　　120 份
填充剂 Lepton Filler H　　200 份
喷涂两遍，完全干燥。熨烫（70℃、3MPa、3s）。
15）顶涂
整饰剂 Corial EM Finish G　　60 份
整饰剂 Corial EM Finish M　　40 份
手感蜡 Corial Wax EBT　　10 份
手感蜡 Corial Wax EG　　5 份
水　　50 份
熨烫（70℃、2～3MPa、3s）。
（16）整理、验收、入库

4.6 家兔皮毛革工艺

本工艺适用于川兔、獭兔、齐卡兔、比利时兔等家兔品种。
液比 20（以干皮重计），设备划槽。
1）选皮　将毛绒丰足、平顺，皮板肥壮、无伤残、无癣疥痘疤，皮形完整的皮挑选出来，按品种和路分、老嫩、大小，分别组成生产批投产。
2）浸水　　温度常温。
餐具洗洁精　　1 mL/L
渗透剂 JFC　　0.3～0.5 mL/L
时间：过夜。
操作：投皮 3～4 h，当皮板变软后划 5～10 min，以后每隔 5～6 h 划 5～10 min。
3）脱脂　　温度 38～40℃。
餐具洗洁精　　5 mL/L　　时间 60 min
操作：皮投入脱脂液中划 20 min，停 20 min，划 20 min，出皮。
4）酸肿　　温度≤15℃。
硫酸（98%）　　1 g/L
大苏打　　1 g/L
时间 2～3 h。
操作：开始 pH 值为 2.5～3.5，2～3 h 后用清水洗两次，全部洗出。
5）二次浸水　用冷水浸水，在 2 h 内逐步加碱面溶液，将 pH 值调至 7.0 左右，过夜，其间间歇划动 2～3 次，每次 3～5 min。
6）轻酸化　用稀硫酸调 pH 值到 5.0～5.5，划 30 min。然后出皮，揭里去肉。
7）三次浸水　温度常温。
餐具洗洁精　　1 g/L
JFC　　0.5 mL/L
过夜，间歇划动。
8）软化　　温度 36～38℃。



酸性酶 537　　5～10 单位/mL
食盐　　40 g/L
元明粉　　40 g/L
硫酸（98%）　　1.5 g/L
时间 24 h。
操作：投皮划 15 min，以后每隔 2～3 h 划 10～15 min，晚上每隔 4～5 h 划 10～15 min。
9）浸酸
在软化液中补加。
硫酸（98%）　　1.5 g/L
醋酸　　3 mL/L
间歇划动，过夜，次日晨，静置过夜。
10）铬铝鞣　　温度 36～38℃。
铬鞣剂 KMC　　2 g/L
铵明矾　　20 g/L
食盐　　40 g/L
pH 值 3.6～3.8，时间 48 h。
操作：调碱前 pH 值为 3.0 左右，24 h 后开始用纯碱调 pH 值，分 5～6 次加入，均匀缓慢地将 pH 值调至 3.6～3.8 且稳定 2 h。出皮，水洗，过夜。干燥，铲软，磨绒，用 400 目以上的砂纸细磨。
11）复鞣　　温度 36～40℃。
食盐　　40 g/L
含铬鞣剂 S－HB　　20 g/L
戊二醛（25%）　　1 g/L
铬鞣剂 KMC　　3 g/L
pH 值 3.6～3.8，时间 24 h。
操作：12h 后用小苏打或纯碱溶液调 pH 值，均匀缓慢地上升至规定值。出皮水洗。
12）染色加脂（毛板同色）
碱处理：　　温度 50～55℃。
小苏打　　1 g/L
匀染剂 Sandolix NIL　　0.3 mL/L
加脂剂 Sandolix A　　0.5 g/L
匀染剂 Cartan O　　0.5 g/L　　时间 1.5 h
染色：温度 55～60℃。
小苏打　　1～2 g/L
洗涤剂 Sandopan DTC　　0.5 g/L
加脂剂 Sandolix WWL　　1 g/L
染料 Derma 系列　　X g/L　　时间 90 min
甲酸（85%）　　1.5 mL/L　　时间 60 min
出皮，水洗，甩水，绷板干燥，回潮，拉软，起绒，净面。
染色用的是科莱恩公司的材料。
13）封底
封底剂 WR－5518（斯塔尔公司）不经稀释直接喷 1～2 次干燥。
14）喷中层
聚氨酯涂饰剂 321　　2 份
聚氨酯涂饰剂 322　　2 份
水　　5 份
高分散色浆　　1 份
调匀后喷 1～2 次，干燥，熨烫。
15）喷光亮层
蜡乳液　　0.5 份
有机硅滑爽剂　　1 份
聚氨酯涂饰剂　　1 份
水　　7.5 份
喷涂、晾干、熨烫。
16）整理入库

4.7 狗皮光面毛革工艺

1）选皮组批　挑选毛绒丰厚、针绒俱佳、皮板柔软、丰满、肥壮，皮板完整、无伤残、无癣疥瘡疤的硝面鞣皮组成生产批。
2）拉软、粗磨　用铲软机将皮拉软，要求均匀一致，平展、无硬边，然后用磨革机粗磨，磨匀，将露出毛根厉害、翻面严重的皮张舍去。
3）浸酸　　液比 20（以下同），温度 35～37℃。
食盐　　40 g/L
JFC　　1 g/L
甲酸　　2 mL/L　　过夜
投皮，间歇划动，次日晨出皮。
4）鞣制　　温度 36～38℃。
铬鞣剂 KMC　　3 g/L
铝鞣剂 Lutan F（BASF）　　3 g/L
食盐　　40 g/L
pH 值 3.6～3.8，时间 48 h。
加脂剂 Eskatan GLH　　1 g/L
加料，投皮划 15～20 min，以后 3～4 h 划 5～10 min，25 h 后用小苏打和碱面调 pH 值，要求 pH 值缓慢、均匀上升。届时出皮，离心甩水，干燥至 7～8 成干。
5）磨绒　用 400 目以上的砂布或水砂纸磨绒，要求绒头细致、均匀。将不合格的皮甩出舍去。
6）染色　　温度 20℃。
匀染剂 Furopol V（波美公司）　　0.5～1.0 g/L
小苏打　　1 g/L
氨水（25%）　　1 mL/L　　时间 60 min，调 pH 值 7.8～8.0。
染料 STOKO V 系列　　1～3 g/L　　时间 90 min
加脂剂 Chromopol RN/W（德瑞公司）　　2～4 g/L　　时间 20 min
甲酸　　1～3 mL/L　调 pH 值 3.5～4.0
出皮，冷水洗净，离心甩水，干燥至 8～9 成干。
染色的材料为科莱恩公司产品。
7）转鼓起绒　在装有白橡皮球的转鼓中转 2～4 h，伸展，整理后则可作为绒面毛革产品。光面毛革转入以下工序。
8）净面→封底→喷中层→喷光亮层（同 4.6 兔皮毛革涂饰）
9）整理入库。

编写：骆鸣汉（四川大学）



参考文献

1 白坚主编．皮革工艺手册（制革分册）．北京：中国轻工业出版社，2000
2 廖隆里主编．制革化学与工艺学（上册）．北京：科学出版社，2005
3 单志华主编．制革工艺学（制革的染整）．北京：科学出版社，1999
4 Eckhart Heidemann. Fundamentals of Leather Manafacture. Darmstadt，Germany，Eduard Roether KG，1993
5 张振培．黄牛软面革的生产技术．中国皮革，1999，28（3）：3435
6 曾祥芬．猪品种猪皮品质与成革松面的关系．中国皮革，1998，27（3）：13～15
7 李方舟．高档猪轻革制造工艺技术关键．中国皮革，1996，25（1）：23～27
8 孙志典．丰满型猪正面服装革生产工艺．中国皮革，1997，26（9）：24～25
9 潘月春．薄型猪正面服装革生产工艺．中国皮革，1996，25（9）：45～47
10 徐国松．超薄型防水耐水洗猪正面服装革的制造．中国皮革，2001，30（7）：34～35
11 陈永方．耐水洗猪服装革工艺．中国皮革，1997，26（2）：13～15
12 潘月春．猪二层耐水洗绒面服装革技术研究．中国皮革，1997，26（5）：24～26
13 于开起．猪二层涂饰服装革的研制．中国皮革，1996，25（7）：46～48
14 李彦春．蜡染革的研究．中国皮革，1996，25（5）：32～33
15 李景彪．生产猪皮植鞣底革的工艺．中国皮革，2003，32（33）：23
16 徐宏进．猪仿羊革生产关键工艺．中国皮革，2003，32（21）：21
17 李邦坎．用进口加拿大猪皮制作苯胺沙发革的工艺技术研究．中国皮革，1996，25（3）：21～25
18 朱成昌．羊皮革的制造（国际皮革加工技术培训班教材）．内部资料，2001
19 陈武勇等．残次山羊皮制造反绒服装革．中国皮革，1996，25（9）：27～29
20 Pielcolor. SHANGHAI 2003ALL CHINA LEATHER EXIBITION (Finishing Formulas)，2003
21 上海皮尔卡乐福益化工有限公司．Lambskin Finishing Formulas，2003
22 骆鸣汉．毛皮工艺学．北京：中国轻工业出版社，2000
23 魏世林．实用制革工艺学．中国轻工业出版社，1999
24 陈国光，王根宝．中国皮革，（12）1997